Tome 19 N° 11 Novembre 1958

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

PRÉAMBULE

Dans le cadre des colloques internationaux organisés par le Centre National de la Recherche Scientifique, un colloque international consacré à deux problèmes particulièrement actuels de la Résonance Magnétique s'est tenu à Paris du 7 au 9 juillet 1958. L'organisation de ce colloque avait été assumée par MM. A. Abragam, directeur du Service de Résonance Magnétique du C. E. A. à Saclay et A. Kastler, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Ce colloque, précédé par le congrès international du Magnétisme à Grenoble et suivi par la rencontre au cours de laquelle le groupement A. M. P. E. R. E. réunit annuellement les spécialistes européens de spectroscopie hertzienne, a bénéficié de la présence en France des participants à ces deux autres manifestations scientifiques, ce qui lui a permis de réunir en dehors d'une quarantaine de participants et assistants officiels, un grand nombre d'auditeurs qui ont suivi les débats et qui ont trouvé place dans la grande salle de gymnastique que la Direction de l'École Normale Supérieure a bien voulu mettre à la disposition des organisateurs du colloque. Parmi les auditeurs, 14 pays étaient représentés. En plus des auteurs des communications, les Professeurs Gorter de Hollande, Van Vleck et Pound des États-Unis, Kozyrev et Prokhorov de l'U. R. S. S. et Giulotto et Gozzini d'Italie étaient présents. Vingt-quatre communications ont été présentées, réparties sur cinq demi-journées. Dix de ces exposés ont été faits par des auteurs américains, six par des auteurs anglais, et autant par des auteurs français. Les professeurs Krüger de Tubingen et Skalinski de Varsovie, ont également fait des communications. La première série d'exposés a réuni les participants dans le grand amphithéâtre de Saclay et leur a permis de visiter à cette occasion les installations de résonance magnétique nucléaires et électroniques créées par l'Équipe de résonance magnétique du Commissariat à l'Énergie Atomique. Les participants ont aussi eu l'occasion de voir, au laboratoire de physique de l'E. N. S. les montages utilisant les méthodes optiques de la résonance magnétique.

Les deux sujets à l'ordre du jour étaient : l'étude des résonances mettant en jeu plusieurs quanta électromagnétiques et l'étude des résonances utilisant simultanément ou successivement deux ou plusieurs fréquences du même domaine de fréquence ou de domaines de fréquence différents.

Deux exposés seulement étaient consacrés au premier sujet, celui de Jacques Michel Winter et celui de A. Javan. Tous les autres exposés ont été consacrés au deuxième sujet. Trois exposés ont traité de l'action de plusieurs fréquences de résonance agissant successivement sur les atomes d'un jet atomique. Cette technique semble donner un regain d'intérêt à la méthode des jets. Les autres exposés ont été consacrés à l'action simultanée de plusieurs fréquences électromagnétiques. Ils

peuvent être groupés suivant le domaine des fréquences utilisées. Lorsque les deux fréquences sont du domaine hertzien, le plus souvent l'une est une fréquence de résonance nucléaire, l'autre une fréquence de résonance électronique. La méthode consiste à appliquer à l'échantillon de la puissance électromagnétique à l'une de ces deux fréquences (fréquence de saturation) et à détecter un signal ayant l'autre fréquence (fréquence d'observation). La fréquence de saturation est nucléaire et la fréquence d'observation électronique dans la technique baptisée ENDOR par G. Feher qui lui a permis des études très fines sur les structures des niveaux dans certains solides. Feher est venu présenter les résultats les plus récents obtenus dans cette voie. Son exposé a été complété par celui de B. Bleaney qui a étudié les résultats obtenus par d'autres chercheurs avec la même méthode. Les méthodes dites de polarisation dynamique (Abragam, Combrisson, Solomon) où la fréquence de saturation est électronique et la fréquence d'observation nucléaire permettent des augmentations spectaculaires des signaux de résonance nucléaire. L'intérêt de l'application des techniques d'impulsion aux méthodes de double résonance a été démontré par E. Hahn. Lorsque l'une des fréquences employées est du domaine optique, l'association des résonances hertziennes aux résonances optiques ouvre la voie aux méthodes optiques qui permettent d'explorer la structure des niveaux atomiques excités et qui fournissent un procédé sensible pour la production et l'étude de l'orientation atomique dans les niveaux fondamentaux des gaz et vapeurs monoatomiques. Ces études apportent une contribution à la mesure des moments nucléaires magnétiques et quadrupolaires, elles conduisent aussi à des applications intéressantes en vue de la réalisation de standards de fréquence.

Un exposé théorique du professeur Lamb était consacré à l'application de la matrice densité aux problèmes de double résonance.

Les équipes françaises qui développent les méthodes de résonances à Saclay, au laboratoire de l'E. N. S., au laboratoire d'Électronique Radioélectricité de l'Université de Paris et à la Faculté de Grenoble remercient la direction du C. N. R. S. de leur avoir permis de confronter leurs méthodes et leurs résultats avec ceux des chercheurs étrangers au cours des discussions du colloque et dans de fructueux entretiens en marge du colloque.

M. J. Coulomb, Directeur général du C. N. R. S., a bien voulu accueillir les participants dans la propriété de Gif et leur souhaiter la bienvenue et M. Drach, directeur adjoint, leur a adressé des remerciements en clôturant les séances.

Les participants français sont reconnaissants à leurs collègues étrangers d'être venus — quelques-uns de fort loin — leur apporter leur coopération et leurs conseils.

LISTE DES PARTICIPANTS ET ASSISTANTS OFFICIELS AU COLLOQUE C. N. R. S. N° 86

(Le nom des auteurs de communications est en caractères gras.)

Allemagne

BUCKA (H.), Erstes Physik. Inst. der Univ., Philosophenweg 12, Heidelberg.

ELSCHNER (B.), Friedrich Engels Strasse 43, Iéna, D. D. R.

KRÜGER (H.), Physik. Inst. der Univ., Gmelinstrasse 6, Tubingen.

États-Unis

ARDITI (M.), Federal Telecom. Labs, 500 Washington Av., Nutley 10, N. J.

BERSOHN (R.), Cornell Univ., Dept. of Chem., Ithaca, N. Y.

BLOOM (A.), Varian Associates, Palo Alto, Cal.

BURGESS (J. H.), Dept. of Phys., Stanford Univ., Stanford, Cal.

CARVER (T. R.), Palmer Phys. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.

DEHMELT (H. G.), Dept. of Phys., Univ. of Washington, Seattle 5, Washington.

FEHER (G.), Bell Telephone Lab., Murray Hill, N. J.

HAHN (E. L.), Miller Inst. for Basic res. in Science, Un. of California, Berkeley 4, Cal.

JAVAN (A.), Dept. of Phys., Columbia Univ., New York, N. Y.

NIERENBERG (W. A.), Dept. of Phys., Univ. of California, Berkeley 4, Cal.

POUND (R. V.), Harvard Univ., Cambridge 38, Mass.

PROCTOR (W.), Univ. of Washington, Seattle 5, Washington.

RAMSEY (N. F.), Harvard Univ., Cambridge 38, Mass.

REDFIELD (A.), IBM Watson Lab., 612 W. 115th St., New York 25, N. Y.

VAN VLECK (J. H.), Phys. Dept., Harvard Univ., Cambridge 38, Mass.

WILCOX (L.), Dept. of Phys., Stanford Univ., Stanford, Cal.

France

ABRAGAM (A.), C. E. A. Saclay, Boîte Postale N° 2, Gif-sur-Yvette (S.-et-O.).

AYANT (Y.), Institut Fourier, Univ. de Grenoble, Place du Doyen Gosse, Grenoble (Isère).

BARRAT (J. P.), E. N. S. Physique, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

BLAMONT (J. E.), E. N. S. Physique, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

BROSSEL (J.), E. N. S. Physique, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

BUYLE-BODIN (M.), Institut Fourier, Univ. de Grenoble, Place du Doyen-Gosse, Grenoble (Isère).

CAGNAC (B.), E. N. S. Physique, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

COMBRISSON (J.), C. E. A. Saclay, Boîte Postale N° 2, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

FREYMANN (R.), Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e.

GRIVET (P.), Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Boîte Postale N° 9, Fontenay-aux-Roses.

KASTLER (A.), E. N. S. Physique, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

SOLOMON (I.), C. E. A. Saclay, Boîte Postale N° 2, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

SOUTIF (M.), Institut Fourier, Univ. de Grenoble, Place du Doyen-Gosse, Grenoble (Isère).

UEBERSFELD (J.), Faculté des Sciences, Besançon (Doubs).

WINTER (J. M.), C. E. A. Saclay, Boîte Postale N° 2, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

Grande-Bretagne

BLEANEY (B.), Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.

FARAGO (P.), Institut de Physique, Université d'Edinbourgh, Écosse.

INGRAM (D. J. E.), Dept. of Electronics, Telec., and Radioengineering, Univ. of Southampton.

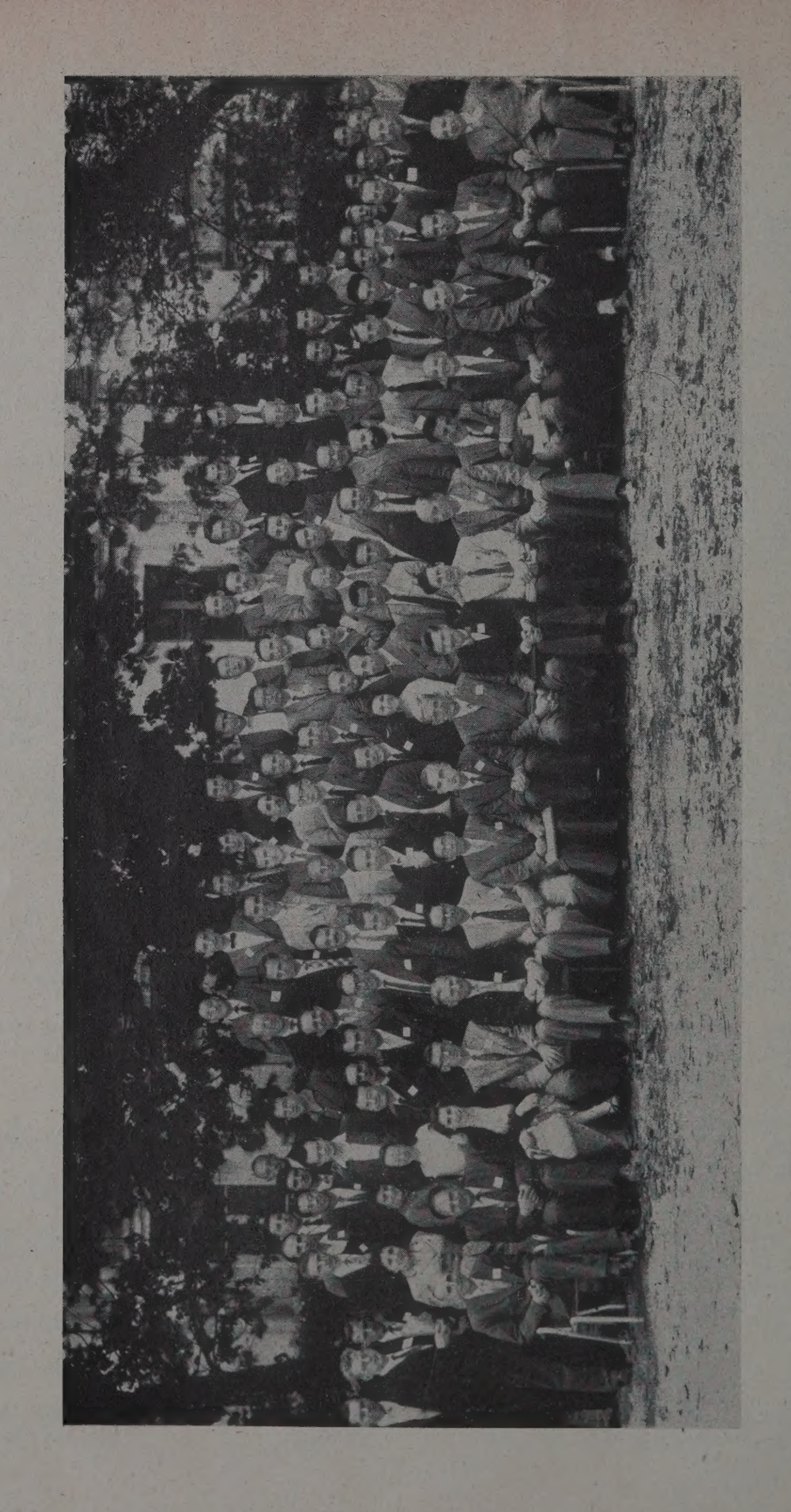
LAMB (W. E.), Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.

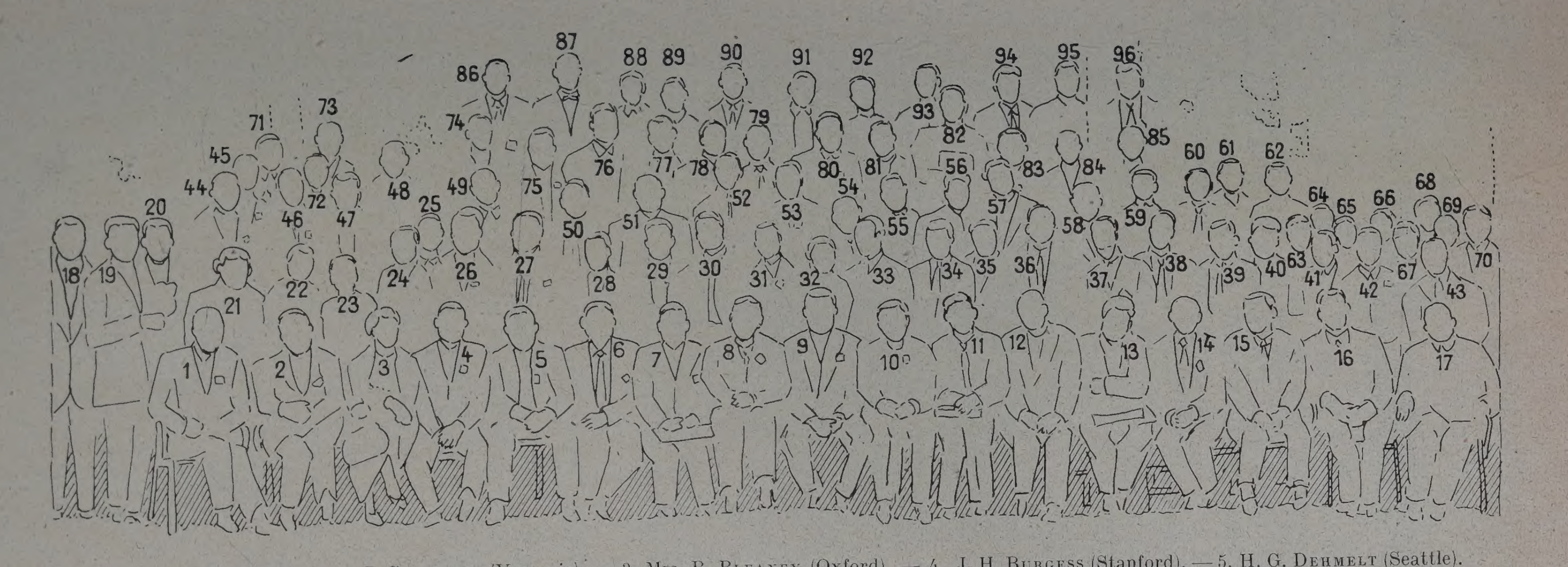
SCHNEIDER (E. E.), Univ. of Durham, King's College, Newcastle-upon-Tyne, 1.

SERIES (G. W.), Clarendon Lab., Parks Road, Oxford.

WOODGATE (G. K.), Clarendon Lab., Parks Road, Oxford.

(Suite de la liste page 800)





1. A. Kastler (Paris). — 2. T. Skalinski (Varsovie). — 3. Mrs. B. Bleaney (Oxford). — 4. J. H. Burgess (Stanford). — 5. H. G. Dehmelt (Seattle). 6. A. Bloom (Palo Alto). — 7. Kanda (Japon). — 8. W. E. Lamb (Oxford). — 9. N. F. Ramsey (Harvard). — 10. R. V. Pound (Harvard). 11. B. Bleaney (Oxford). — 12. C. J. Gorter (Leiden). — 13. E. L. Hahn (Berkeley). — 14. J. H. Van Vleck (Harvard). — 15. A. Abragam (Saclay). 16. W. A. Nierenberg (Berkeley). — 17. R. Freymann (Paris). — 18. A. Bruaux (Bruxelles). — 19. H. W. De Wijn (Hollande). — 20. Lupinski. 21. Mlle G. Berthet (Paris). — 22. Mme Galleron-Julienne (Paris). — 23. . — 24. J. Pebay-Peyroula (Paris). 25. G. W. Series (Oxford). — 26. J. Combrisson (Saclay). — 27. . — 28. D. J. Kroon (Eindhoven). — 29. G. Hardeman (Eindhoven). 30. C. Maclean. — 31. D. J. Howarth. — 32. Mme Giulotto (Pavia). — 33. L. Giulotto (Pavia). — 34. A. Javan (Columbia, New-York). 35. L. Wilcox, (Harvard). — 36. . — 37. M. Bloom (Vancouver). — 38. G. Feher (Bell. Tel.). — 39. D. Pines (Princeton). 40. K. A. Muller (Zurich). — 41. M. Lacroix (Genève). — 42. Vacher (Rennes). — 43. M. Arditi (Nutley, U. S. A.). — 44. B. Gyors (Paris). 45. J. Ruamps (Bordeaux). — 46. Y. H. Tchao. — 47. J. Hervé (Paris). — 48. Gendrin (Paris). — 49. P. Farago (Edinburgh). — 50. Servoz-Gavin (Grenoble). 51. M. Gurewitch (Zurich). — 52. F. W. Heineken (Amsterdam). — 53. G. S. Waters. — 54. G. Béné (Genève). — 55. A. Gozzini (Pisa). 56. E. E. Schneider (Newcastle on Tyne). — 57. H. Pick (Stuttgart). — 58. B. Elschner (Jena). — 59. Demarquay (Lyon). — 60. Nageotte (Lyon). 61. De La Hardrouyère (Lyon). — 62. E. Monteiro da Castro (Brésil). — 63. J. J. Cappart (Louvain). — 65. J. P. Descoubes (Paris). 66. J. M. Baker (Oxford). — 67. Fujimoto (Japon). — 68. T. Vanngard (Upsala). — 69. R. Rausch (Paris). — 70. T. R. Carver (Princeton). 71. J. Herrmann (Neuchâtel). — 72. J. Hennequin (Paris). — 73. Benoit (Paris). — 74. Clément (Paris). — 75. W. Muller-Warmuth (Mainz). 76. M. Johansson (Upsala). — 77. J. Lindgren (Upsala). — 78. B. S. Maller (Argonne Lab., Chicago). — 79. H. C. Wolf (Stuttgart). 80. K. H. Hausser (Heidelberg). — 81. H. Bucka (Heidelberg). — 82. . — 83. Taylor (Oxford). — 84. M. Wertheimer (Paris). 85. L. J. Oosterhoff (Leiden). — 86. J. Ezratty (Paris). — 87. I. Solomon (Saclay). — 88. J. Blamont (Paris). — 89. J. M. Winter (Saclay). 90. G. K. Woodgate (Oxford). — 91. P. Denis (Genève). — 92. M. Soutif (Grenoble). — 93. Fox (Oxford). — 94. D. J. E. Ingram (Southampton). 95. R. Bersohn (Cornell, Ithaka). — 96. W. Proctor (Palo Alto).

Hollande

GORTER (C. J.), Kamerlingh Onnes Lab., Univ. de Leiden.

Italie

GIULOTTO (L.), Istituto di Fisica dell'Università, Pavia.
GOZZINI (A.), Istituto di Fisica dell'Università, Piazza Torricelli N° 2, Pisa.

Pologne

SKALINSKI (T.), Inst. de Phys. Expérimentale, Université de Warszawa, Hoza 69.

Suisse

BÉNÉ (G.), Inst. de Phys. de l'Univ., Boulevard d'Yvoy, Genève.

U. R. S. S.

KOZYREV (B. M.), Inst. Physico-Technique de l'Acad. des Sciences de l'U. R. S. S., Kazan.
PROKHOROV (A. M.), Institut de Physique Lebedev de l'Acad. des Sciences de l'U. R. S. S., Moscou.

APPLICATIONS DES TECHNIQUES DE MATRICE DENSITÉ A QUELQUES PROBLÈMES DE DOUBLE RÉSONANCE

Par le P[r] W. E. LAMB,
Université d'Oxford, Angleterre
et le D[r] L. WILCOX,
Paris.

Résumé. — Dans des études récentes de la structure fine du niveau $n = 3$ de l'atome d'hydrogène dont les intervalles sont du domaine hertzien, il a été nécessaire de résoudre l'équation d'onde pour un système comprenant trois niveaux excités ou davantage transitant vers des niveaux plus bas et perturbés simultanément par des champs de radiofréquence et des champs électrostatiques. Dans l'approximation de l'onde tournante, ce problème est équivalent à celui de l'irradiation simultanée avec deux fréquences quelconques du domaine hertzien. Le calcul des formes et des déplacements de courbes de résonance devient beaucoup plus simple si au lieu de la méthode usuelle de perturbation dépendant du temps on utilise la formulation de la matrice densité, convenablement généralisée pour tenir compte de l'excitation et de la décroissance des divers états. Dans le cas où seuls deux états interviennent, les équations peuvent être écrites sous une forme tout à fait analogue aux équations de la théorie phénoménologique de l'induction nucléaire. On obtient ainsi d'une manière très simple les relations correspondant à l'effet de déplacement Bloch-Siegert.

Abstract. — In recent studies of the microwave fine structure of the $n = 3$ states of atomic hydrogen, it was necessary to solve the wave equation for a system of three or more decaying levels which were simultaneously perturbed by radiofrequency and static electric field. In the rotating wave approximation, the problem is equivalent to one involving simultaneous irradiation with any two radio frequencies. The calculation of resonance line shape and shifts becomes much simpler when, instead of the usual time-dependent perturbation theory, use is made of the density matrix formulation, suitably generalised to allow for the excitation and decay of the states. For the case of two levels, the equations can be written in a form very similar to those of the phenomenological theory of nuclear induction, and a very simple derivation of the Bloch-Siegert shift may be obtained.

Le texte détaillé de l'exposé du Professeur LAMB est en cours de publication dans la *Physical Review*.

DISCUSSION

A. Javan. — « Quelle est votre interprétation de T_1 et de T_2 ? »

W. E. Lamb. — « T_1 est le temps moyen de décroissance, $1/T_2$ est la vitesse moyenne de décroissance. »

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES TRANSITIONS A PLUSIEURS QUANTA ENTRE LES SOUS-NIVEAUX ZEEMAN D'UN ATOME

Par J. M. WINTER,

Laboratoire de Physique, E. N. S., Paris et C. E. A., Saclay.

Résumé. — Des expériences récentes ont montré que l'on peut observer des transitions dipolaires magnétiques n'obéissant pas aux règles de sélection $\Delta m = \pm 1,0$ (m étant la projection du moment angulaire total de l'atome sur le champ statique H_0).

L'influence d'un champ magnétique oscillant de pulsation ω sur les sous-niveaux Zeeman d'un atome a été étudiée d'une façon assez détaillée. Trois cas sont à distinguer :

1) Le champ perturbateur est un champ tournant perpendiculaire à H_0 (pulsation ω, amplitude H_1).

Il y a résonance chaque fois que la pulsation ω obéit à l'équation

$$E(m) - E(m') = \hbar\omega(m - m')$$

$E(m)$ étant l'énergie d'un état m.

Au voisinage d'une résonance, il est possible de calculer complètement la probabilité de transition.

2) Le champ oscillant est un champ elliptique (d'orientation quelconque par rapport à H_0).

Un nouveau type de résonance apparaît alors. Supposons par exemple $J = 1/2$ $(I = 0)$; en plus de la résonance $\hbar\,\omega = E(+1/2) - E(-1/2)$ obtenu dans le 1er cas, on montre qu'il y a résonance chaque fois que la relation $p\hbar\,\omega = E(+1/2) - E(-1/2)$ est vérifiée (p entier quelconque).

L'existence de telles transitions peut se comprendre en invoquant la loi de conversation du moment angulaire total du système constitué par l'atome et les photons de radiofréquence.

3) Il y a deux champs oscillants à des fréquences différentes ω et ω' : Dans le cas $J = 1/2$ $I = 0$. Il y a résonance chaque fois que

$$E(1/2) - E(-1/2) = \hbar(p\,\omega + q\,\omega')$$

(p, q entier positif ou négatif).

Dans les trois cas, nous avons calculé les déplacements, largeurs et intensités des résonances en fonction de l'intensité H_1 du champ de radiofréquence.

Ces théories ont été vérifiées expérimentalement sur l'état fondamental de l'atome de sodium ($J = 1/2$, $I = 3/2$). Nous avons employé une vapeur saturante de sodium orientée optiquement en présence d'un gaz étranger. Les résonances sont détectées optiquement. Les vérifications ont porté sur les points suivants :

1) Mise en évidence des résonances multiples, 2) position des résonances, 3) variation de leur largeur et de leur intensité avec H_1.

En particulier nous avons vérifié que les déplacements des résonances varient toujours comme H_1^2 alors que la largeur d'une résonance utilisant p quanta varie comme H_1^p. L'accord entre la théorie et l'expérience est bon. Nous avons également mesuré les largeurs de raies pour de faibles niveaux de radiofréquence ce qui nous permet de déterminer la largeur de raie provenant de la relaxation. Elle est de l'ordre de 200 cycles.

Abstract. — Recent experiments have shown that magnetic dipole transitions are observed, in which the selection rule $\Delta m = \pm 1,0$, is not followed.

Transitions induced by a magnetic oscillating field H_1 have been studied in the following hypotheses.

a) H_1 is a rotating field, perpendicular to H_0, a transition is obtained when ever

$$E_m - E_{m'} = \hbar\,\omega(m - m')$$

$m - m' = 0, \pm 1, \pm 2$, etc...

b) H_1 is elliptical (the plane of the ellipse being arbitrary). In the case of a 2 level system ($J = 1/2$), resonances are observed whenever

$$E_{1/2} - E_{-1/2} = p\,.\,\hbar\,\omega$$

p, any integer.

There is, of course, conservation of energy and of angular momentum in these transitions.

c) 2 oscillating fields are present ω and ω'. In the case $J = 1/2$, there is resonance when

$$E_{1/2} - E_{-1/2} = \hbar(p\,\omega + q\,\omega')$$

p, q, positive or negative integers.

In each case, we have computed energy displacements, line widths and line intensities as a function of H_1.

All the above predictions have been observed experimentally, on Na atoms. We used optical pumping and optical selection. The buffer gas was argon at 0,3 mm.

We verified that line displacements were a linear function of H_1^2, whereas line widths are linear functions of H_1^p for a p quanta line.

The ultimate width of our lines at low r-f levels was of the order of 200 cycles.

Étude théorique. — Les résonances magnétiques entre les sous-niveaux de l'état fondamental d'un atome sont des transitions magnétiques dipolaires. Elles obéissent aux règles de sélection

$$\Delta J = \pm 1{,}0 \qquad \Delta m = \pm 1{,}0$$

(J étant le moment angulaire total et m sa projection sur le champ magnétique statique H_0).

De nombreuses expériences ont montré que l'on peut observer des résonances n'obéissant pas à la règle de sélection $\Delta m = \pm 1{,}0$ [1]. Nous avons donc repris l'étude théorique de l'interaction entre un champ oscillant et les sous-niveaux de l'atome. Trois cas sont à distinguer :

1° Le champ oscillant est un champ tournant perpendiculaire a H_0 (pulsation ω, amplitude H_1).

Supposons, pour simplifier, que l'atome possède 3 niveaux non équidistants (m étant un bon nombre quantique). Le calcul montre qu'en plus des deux résonances $m = 1 \longleftrightarrow m = 0$ et $m = 0 \longleftrightarrow m = -1$, il apparaît une résonance $\Delta m = 2$ quand ω satisfait la relation :

$$2\hbar\,\omega = E(1) - E(-1) \qquad (E(m) \text{ énergie de l'état } m).$$

La largeur de cette résonance est proportionnelle à H_1^2/ε (ε étant l'écart en énergie entre le

$m = 1$

$m = 0$

ε

$m = -1$

Fig. 1.

niveau $m = 0$ et un niveau équidistant des niveaux $m = 1$ et $m = -1$) [2], [3]. La largeur des résonances $\Delta m = 1$ est proportionnelle à H_1. On peut dire que dans la transition $\Delta m = 2$, le système atomique absorbe deux photons de radiofréquence, chaque photon amène une énergie $\hbar\omega$, et augmente m d'une unité. Plus généralement, des résonances apparaissent chaque fois que ω obéit à l'équation

$$E(m') - E(m) = (m' - m)\,\hbar\,\omega.$$

Les probabilités de transitions se calculent au voisinage de chaque résonance (on suppose que les distances entre résonances sont grandes devant leur largeur).

$$P(m, m', t) = \frac{4K_{mm'}^2}{a^2}\sin^2\frac{at}{2}$$

$$a^2 = \left[\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} + \delta_{mm'} - (m - m')\,\omega\right]^2 + 4K_{mm'}^2.$$

$K_{mm'}$ est une quantité proportionnelle à $H_1^{|m-m'|}$, elle donne l'élargissement produit par la radiofréquence ; $\delta_{mm'}$ est un terme proportionnel à H_1^2 qui conduit à un léger déplacement de la fréquence de résonance. Dans une transition $\Delta m = p$, le système absorbe p photons.

2° Le champ oscillant est un champ elliptique (d'orientation quelconque par rapport a H_0).

Étudions, pour simplifier, un atome avec $J = 1/2$ (sans spin nucléaire). Si le champ est tournant, on observe une résonance

$$\hbar\,\omega = E\left(\frac{1}{2}\right) - E\left(-\frac{1}{2}\right).$$

Si le champ est quelconque, il y a résonance quand

$$p\hbar\,\omega = E(1/2) - E(-1/2) \quad (p \text{ entier quelconque}). \qquad (4)$$

On peut donner deux explications simples de cette relation.

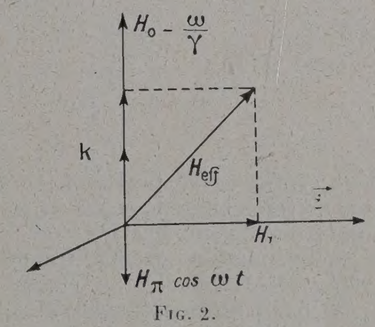


Fig. 2.

a) Un champ oscillant quelconque se décompose en deux champs tournants, l'un droit (σ^+), l'autre gauche (σ^-) perpendiculaires à H_0 et en un champ oscillant parallèle à $H_0(\pi)$. Il y a donc 3 sortes de photons de radiofréquence. Les photons σ^+ ajoutent une unité à m, les σ^- retranchent une unité, les π ne changent pas m. Il est alors possible de satisfaire le principe de conservation du moment angulaire total en échangeant un nombre quelconque de photons entre l'atome et le champ de radiofréquence.

b) L'évolution du système atomique peut se déduire de l'évolution d'un moment magnétique $\vec{M}$ obéissant à l'équation

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\,\vec{M} \wedge \vec{H}. \qquad (5)$$

Supposons, par exemple, que le champ oscillant se décompose en un champ circulaire droit H_1 et en un champ $H_\pi \cos \omega t$, parallèle à H_0. Si l'on passe dans le référentiel tournant lié à H_1 le champ H_0 devient $H_0 - \omega/\gamma$, H_1 devenant cons-

tant. Ces deux champs s'ajoutent pour donner un champ H_{eff}

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{\gamma}\left\{ (\omega_0 - \omega)\,\vec{k} + \gamma H_1 \vec{i'} \right\} \qquad \omega_0 = \gamma H_0.$$

Le champ $H\pi$ possède des composantes tournantes perpendiculaires à H_{eff} (vitesse angulaire ω).

Il y aura résonance quand $\pm\ \omega \simeq \gamma H_{\text{eff}}$ en particulier quand $2\omega \simeq \omega_0$.

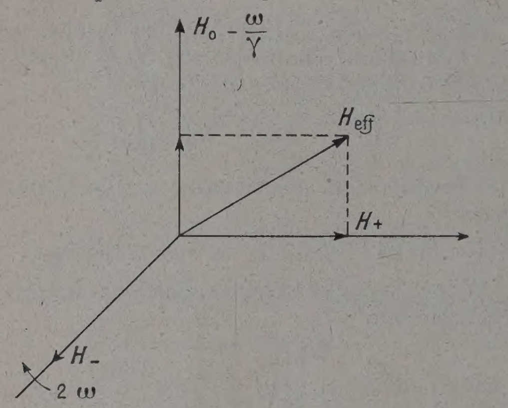


Fig. 3.

On peut continuer la discussion et démontrer l'existence de résonances pour $p\omega = \omega_0$.

Supposons maintenant que $H\pi = 0$, mais ajoutons un champ tournant gauche. Quand on passe dans le référentiel tournant lié au champ circulaire droit H_+, le champ tournant gauche H_- tourne à la vitesse angulaire 2ω (*fig.* 3).

Composons H_+ et $H_0 - \omega/\gamma$ pour obtenir H_{eff}. Le champ gauche H_- possède alors une composante circulaire droite perpendiculaire à H_{eff} et il y a résonance quand

$$2\omega \sim \omega_0 - \omega.$$

Plus généralement, il y a résonance quand

$$\omega_0 \sim (2p + 1)\ \omega.$$

Cette propriété s'explique aisément en employant le langage des photons. Il n'y a plus de photons $\pi(\Delta m = 0)$. On ne peut induire une transition $\Delta m = 1$ qu'avec un nombre impair de photons σ^+ et σ^-, par exemple $p + 1$ photons σ^+ et p photons σ^-.

On peut calculer les probabilités de transitions au voisinage de ces résonances. Elles subissent des déplacements proportionnels à H_1^2/ω analogues au déplacement Bloch-Siegert [6], [7].

Une résonance à p quanta possède une largeur proportionnelle à H_1^p/ω^{p-1}.

Ces résultats se généralisent si $J > 1/2$ et s'il y a deux moments angulaires I et J.

3° Il y a deux champs de fréquences différentes (ω et ω'). (On suppose $J = 1/2$, $I = 0$.)

La condition de résonance est alors

$$E(1/2) - E(-1/2) = \hbar(p\ \omega + q\ \omega')$$

p et q entier positif ou négatif.

Les calculs de déplacements et de largeurs de raies sont semblables à ceux du cas précédent. La majeure partie des vérifications expérimentales a été effectuée sur l'état fondamental de l'atome de sodium $^2S_{1/2}$, $J = 1/2$, $I = 3/2$.

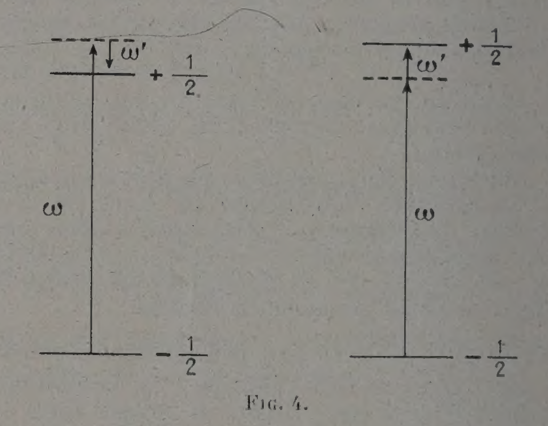


Fig. 4.

Résultats expérimentaux. — *a*) Nous avons d'abord mis en évidence les divers types de résonances multiples. *b*) Nous avons ensuite étudié leurs déplacements en fonction de l'amplitude du champ de radiofréquence, vérifié que ces déplacements sont proportionnels à H_1^2 (les rapports des déplacements des différentes raies sont en accord avec les rapports théoriques). *c*) Nous avons vérifié que la largeur d'une résonance utilisant p quanta varie comme H_1^p.

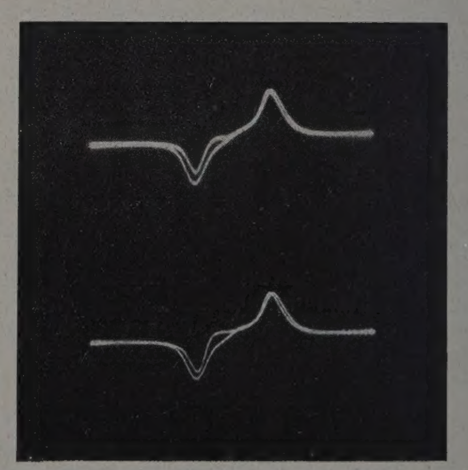


Fig. 5. — En abscisse H_0, en ordonnée le niveau de ω.

Nous avons observé que certaines résonances disparaissent quand le champ oscillant est rigoureusement perpendiculaire au champ statique. L'accord entre la théorie et l'expérience est bon.

Résultats nouveaux. — Nous avons observé récemment des résonances multiples entre les deux niveaux de résonance électronique du diphénylpycrilhydrazyl. Nous disposons de deux fréquences $\omega \sim 9\,000$ MHz, $\omega' \sim 20$ MHz.

On observe les résonances

$$\omega \pm \omega' = \gamma H_0.$$

La fréquence ω' est produite par un oscillateur du type autodyne, le niveau d'oscillation varie quand il y a absorption ou émission de photons à la fréquence ω'. Quand $\omega + \omega' = \gamma H_0$, il y a absorption d'énergie à la fréquence ω' ; quand $\omega - \omega' = \gamma H_0$, il y a émission (*fig.* 4 *et* 5).

Ainsi, il est possible de détecter par un procédé radioélectrique une résonance paramagnétique dans un champ élevé sans dispositif de mesure en hyperfréquence.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Brossel (J.), Cagnac (B.), Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 6. Kusch (P.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1022. Anderson (W.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 850.
[2] Besset (C.), Horowitz, Messiah, Winter, *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 251.
[3] Salwen (H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1274.
[4] Winter (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 600.
[5] Rabi (I.), Ramsey (N.), Schwinger (J.), *Rev. Mod. Physics*, 1954, **26**, 168.
[6] Bloch (F.), Siegert (A.), *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 522.
[7] Winter (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 375-377.

TRANSITIONS A PLUSIEURS QUANTA ET AMPLIFICATION MASER DANS LES SYSTÈMES A DEUX NIVEAUX

Par A. JAVAN,
Columbia University, New-York, N. Y.

Résumé. — Tout système justiciable de la mécanique quantique qui peut devenir le siège de transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie peut donner lieu à des transitions à plusieurs quanta si, en plus, l'un au moins des deux niveaux d'énergie possède un moment dipolaire électrique ou magnétique de valeur moyenne finie. On peut tirer parti de cet effet pour produire une émission induite de puissance hertzienne avec une distribution de population normale de température absolue positive. Ce processus est analogue à une diffusion Raman cohérente où deux quanta électromagnétiques interviennent dans la transition, l'un des photons étant absorbé, l'autre étant émis. C'est ainsi qu'on peut obtenir une émission stimulée à une fréquence ω par un système à deux niveaux de séparation énergétique $\hbar\,\omega_0$ en appliquant au système un champ de rayonnement de fréquence $\omega' = \omega_0 + \omega$, ω' étant ainsi supérieur à ω_0. Si la puissance appliquée à la fréquence ω' est distribuée sur un intervalle de fréquence plus large que la largeur naturelle des niveaux, cette distribution de fréquence détermine la largeur et la forme de la radiation émise ω. Le cas particulier d'un système de spin 1/2 sera traité en détail pour obtenir les expressions de la susceptibilité induite à la fréquence d'amplification ω et pour discuter le facteur de bruit du à l'émission spontanée. On discute l'application à l'effet maser dans des ferrites, dans molécules et dans d'autres systèmes physiques.

Cet effet peut aussi être utilisé en spectroscopie en vue d'étudier en détail la forme de raie d'une transition optique en induisant une transition multiple de ce type par application simultanée d'une fréquence optique et d'une fréquence hertzienne.

Abstract. — Any quantum mechanical system which permits a radiative transition between two energy levels will allow a multiple quanta transition, if, in addition, at least one of the energy levels shows a finite average of the electrical or magnetic dipole moment. This effect can be used for producing a net induced emission of microwave power in systems with a normal (positive temperature) distribution of population. The process is similar to a coherent Raman scattering phenomenon where two quanta are involved in a transition, with one of the photons being absorbed while the other is emitted. Stimulated emission at a frequency ω can thus be obtained from a two level system with energy separation $\hbar\,\omega_0$, when an additional radiation field is present at a frequency $\omega' = \omega_0 + \omega$, ω' being larger than ω_0. If the applied power at the frequency ω' is distributed over a frequency interval larger than the width of each level, the shape of the emission resonance will be determined by this frequency distribution. The specific case of a spin 1/2 system will be treated to obtain the susceptibility at the amplified frequency and the noise figure originating from spontaneous emission. Application to maser action in ferrites, molecules and other physical systems will be discussed.

The effect can also be used for the purposes of spectroscopy and detailed study of the line shape of an optical transition by inducing a multiple quanta transition of this type in which a combination of optical and microwave photons are involved.

Le but de la présente note est de décrire quelques applications des transitions à plusieurs quanta dans un système atomique à 2 niveaux. On peut dire de façon très générale que dans tout système quantique dans lequel une transition radiative est permise entre 2 niveaux, des transitions à plusieurs quanta seront possibles, si, en plus, l'un au moins des niveaux possède un moment dipolaire (électrique ou magnétique) permanent. La similitude des transitions à plusieurs quanta et de l'effet Raman a été soulignée par Kastler [1] il y a quelque temps déjà. Lorsqu'une transition fait intervenir 2 quanta dont la différence est égale à la distance des 2 niveaux, on a un processus dans lequel l'un des photons est absorbé et l'autre émis. Cet effet peut être utilisé pour produire l'amplification « Maser » dans des systèmes où la répartition de populations est normale (température positive) [2]. Dans le but de montrer les diverses caractéristiques de cette amplification « Maser », nous traiterons le cas d'un solide paramagnétique contenant des centres paramagnétiques de spin 1/2 dans un champ magnétique. C'est là l'exemple typique de systèmes physiques très généraux que nous décrivons ci-dessus. La composante du moment magnétique dans la direction du champ appliqué donne l'élément de matrice diagonal du moment, et les composantes perpendiculaires du moment magnétique rendent les transitions radiatives possibles. Nous supposons qu'un champ de radiofréquence $H_1 \cos \omega_1 t$ est présent avec une polarisation parallèle au champ appliqué et qu'un second champ de radiofréquence $2H_2 \cos \omega_2 t$ est présent et est perpendiculaire au champ statique.

L'équation d'évolution du moment magnétique est

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -|\gamma| \vec{M} \wedge \vec{H} - \frac{(\vec{M} - \vec{M}_0)}{T}$$

où H comprend le champ statique $\vec{H}_0$ et les 2 champs de radiofréquence.

L'aimantation induite par $H_1 \cos \omega_1 t$ peut être obtenue par des calculs assez longs. Le résultat est

$$M'_z = H_1(X' \cos \omega_1 t - X'' \sin \omega_1 t)$$

avec

$$X'' = \frac{(\omega_2 - \omega_0)}{4(\gamma H_e)^2} \cdot \left(\frac{H_2}{H_e}\right)^2 M_0|\gamma| \, T H_e|\gamma| \, T \frac{(\gamma H_e)^2 + \omega_1^2}{\omega_1^2} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_1 - |\gamma| H_e)^2}$$

expression dans laquelle

$$H_e = \frac{1}{|\gamma|} \sqrt{(\omega_2 - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_2^2} \quad \text{et} \quad \omega_1 T \gg 1.$$

La puissance émise à la fréquence ω_1 est

$$P = \frac{\omega_1}{2} H_1^2 X''.$$

Notons que pour $\omega_2 > \omega_0$, P est positive et il y a émission induite, et pour $\omega_2 < \omega_0$, P est négative et le résultat est une absorption.

Si $\omega_2 > \omega_0$, on obtient une amplification si P est assez grand pour dépasser les pertes dans la cavité.

L'action « Maser » que nous venons de décrire est semblable à celle dans le maser à 2 niveaux à température négative et où la température négative produit un renversement de l'aimantation permanente M_0. Pour le comprendre, considérons le mouvement du vecteur aimantation dans le système de coordonnées tournant (*fig.* 1). Dans ce système, le champ effectif $\vec{H}_e$ joue le même rôle que le champ statique $\vec{H}_0$ dans le système d'axes fixes. Le champ de radiofréquence $\vec{H}_1 \cos \omega_1 t$ fait un angle constant avec $\vec{H}_e$. Pour $\omega_2 > \omega_0$, la composante de $\vec{M}_0$ le long de $\vec{H}_e$ est dans la direction opposée à ce champ. Ce cas est maintenant semblable à une température négative où $\vec{M}_0$ est dans la direction opposée à $\vec{H}_0$.

Pour $\omega_2 < \omega_0$ cependant, la composante de $\vec{M}_0$ est dans la direction de $\vec{H}_e$ et le cas est celui des températures positives (*fig.* 2). Ainsi, dans le dernier cas, se produit une absorption à la fréquence ω_1, tandis que dans le premier cas, on a une émission à la même fréquence.

Pour discuter le facteur de bruit de ce type d'amplificateur, il est nécessaire d'introduire la notion de photons et de probabilités de transition. Pour $\omega_2 > \omega_0$, le rapport des probabilités d'émission et d'absorption de photons à la fréquence ω_1 est donné par

$$\frac{P_e}{P_a} = \frac{n_1 + 1}{n_1} \cdot \frac{n_2}{n_2 + 1}$$

n_1 et n_2 étant le nombre de photons aux fréquences ω_1 et ω_2.

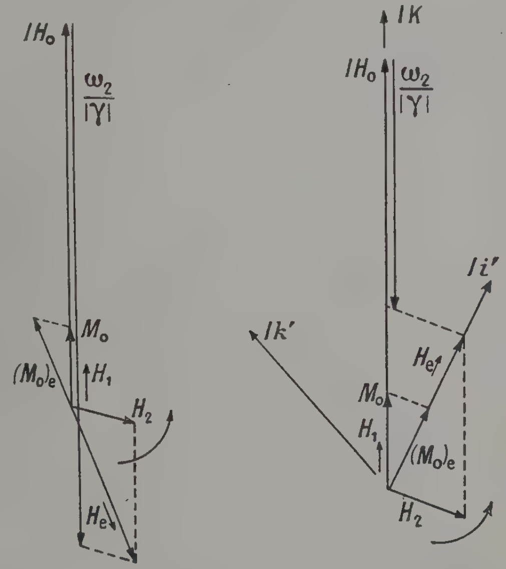


FIG. 1. T négatif.

FIG. 2. — T positif dans le système tournant.

Pour $n_2 \gg 1$, le rapport est le même que celui relatif à une transition ordinaire à 1 photon.

Ainsi, les diverses discussions présentées dans la littérature [3] et relatives au facteur de bruit du maser à température négative s'appliquent directement à notre cas et la température de bruit la plus basse possible sera $\hbar\omega_1/k$, où k est la constante de Boltzmann.

La communication précédente a déjà décrit l'observation récente de l'émission induite dans le DPPH [4].

Il y a de grandes classes de systèmes physiques que l'on peut utiliser pour obtenir l'émission induite décrite ci-dessus, dont quelques-uns peuvent produire des signaux assez forts permettant d'obtenir l'amplification maser. Dans les molécules où les transitions ont une nature dipolaire électrique, la situation est la suivante : la molécule CH_3—CN peut être utilisée pour l'amplification maser à 1 000 mc, avec une cavité de $Q = 6\,000$ si l'on utilise la transition $J = 3 \leftarrow 2$

avec $K = \pm 1$ et ± 2. Le champ ω_2 est alors à la fréquence 5,6 Kmc.

Un autre point intéressant est la question de la forme de raie à la fréquence d'émission ω. Si le champ ω_2 a une distribution de fréquences très étroite la largeur $\Delta\omega_1$ du signal d'émission induite est la largeur de chaque niveau. Cependant si la fréquence ω_2 est distribuée sur une largeur beaucoup plus grande que la largeur des niveaux, le signal d'émission induite a une largeur égale à celle du champ ω_2. Ceci est important pour améliorer la bande passante de ce type de maser.

Une autre application des transitions à plusieurs quanta de ce type est relative à la spectroscopie lorsqu'on utilise l'absorption simultanée de photons optiques et de radiofréquence.

Considérons la radiation de résonance optique d'un système atomique A. Soit un 2e système atomique B qui possède une transition optique voisine de A, et supposons que la différence de ces 2 transitions tombe dans le domaine des micro-ondes et que la transition relative à B parte de son état fondamental ou d'un niveau métastable. Finalement, supposons qu'un effet Zeeman du 1er ordre existe dans l'un des états reliés par la transition B (la dernière condition donne l'élément de matrice nécessaire pour que les transitions à plusieurs quanta décrites ici soient possibles). Comme exemple, on peut envisager le cas de 2 isotopes différents constituant les systèmes A et B, à cause du déplacement isotopique, leurs transition optiques diffèrent d'une quantité qui est du domaine des micro-ondes.

Si l'on excite A et qu'on utilise la lumière émise pour illuminer B en appliquant simultanément à B un champ de r. f. dont la fréquence est la différence des fréquences optiques de A et B, on obtiendra une excitation à 2 quanta de B. En particulier, on peut détecter cette résonance par l'émission lumineuse de B.

Dans le but d'obtenir un ordre de grandeur de l'intensité lumineuse obtenue dans ce processus, envisageons le cas où les 2 transitions optiques sont bien résolues en sorte que leur recouvrement se produit uniquement sur les ailes, où la forme de raie est déterminée par l'amortissement radiatif seul.

En l'absence de radiofréquence, une certaine quantité de lumière est émise par B à cause de ce recouvrement ; nous désignons cette émission par S. Si l'on applique un champ de radiofréquence à la fréquence convenable, l'intensité émise passera à $2S$ si l'intensité du champ de r. f. H_2 est suffisante et satisfait la condition

$$\left(\frac{\mu H_1}{\hbar} T\right)^2 \simeq 1$$

μ étant la valeur moyenne du moment magnétique ; H l'amplitude du champ magnétique ; T la durée de vie de l'état excité.

Un tel signal est détectable à l'aide d'un photomultiplicateur.

Dans les éléments légers, la largeur Doppler limitera la résolution que l'on peut attendre de ce genre de spectroscopie. Cependant il y a de nombreux cas où cette technique semble devoir fournir un moyen utile pour l'étude détaillée d'une transition optique.

RÉFÉRENCES

[1] Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 323.
[2] Javan (A.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, **3**, n° 3.
[3] Shimoda (K.), Takahashi (H.) et Townes (C. H.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1957, **12**, 686.
[4] Winter (J.), Voir la communication précédente.

DISCUSSION

E. L. Hahn. — « Quelle relation doit-il exister entre le Q de la cavité et les paramètres du système pour que l'on obtienne l'oscillation spontanée du maser « virtuel » ? »

A. Javan. — « $Q = \dfrac{\omega_2}{2c\,\alpha\gamma}$ où ω_2 est la fréquence de pompage, α la valeur moyenne du moment dipolaire considéré et γ le coefficient d'absorption pour un processus à 1 photon. »

RÉSONANCES DANS DES CHAMPS OSCILLANTS SUCCESSIFS

Par Norman F. RAMSEY,
Harvard University, Cambridge, Mass. et N. A. T. O., Paris.

Résumé. — On décrit une méthode générale de calcul de la forme des raies de résonance dans différents cas, en se bornant à des applications aux résonances magnétiques de jets moléculaires, bien que la technique employée s'étende aux expériences de résonance en général. Avec cette méthode, la distribution des vitesses, l'intensité du champ magnétique uniforme, les amplitudes et les phases du champ oscillant peuvent varier arbitrairement le long du trajet des molécules ; jusqu'à neuf fréquences perturbant une combinaison quelconque de trois niveaux d'énergie peuvent être présentes.

Les résultats obtenus montrent les formes et les distorsions de la résonance observée dans différentes conditions (2, 3, 4 et une infinité de champs oscillants successifs). La forme de la résonance a été calculée pour le cas où les atomes émergent au hasard d'un réservoir placé entre les deux champs oscillants. L'effet de l'application lente du champ oscillant a été calculé ainsi que l'influence de la différence d'amplitudes des deux champs oscillants de la méthode des champs oscillants séparés. La distorsion des résonances par une légère différence de fréquence entre les deux fréquences successives sera mise en évidence à la fois théoriquement et expérimentalement. La présence d'un 3e niveau peut déformer la résonance dans certains cas. Enfin seront montrés les effets de la non uniformité des champs magnétiques et des variations de phase du champ oscillant.

Abstract. — A general method for calculating the shapes of resonances under different circumstances will be described. Although the technique used can be applied to resonance experiments in general, the applications will be to molecular beam magnetic resonances. With the method, the velocity distribution, the strength of the uniform magnetic field, and the amplitudes and phases of the oscillatory field may vary arbitrarily along the molecular path ; as many as nine frequencies perturbing any combination of three energy levels may be present simultaneously.

Results will be presented showing the shapes and distortions of the observed resonance under various conditions. Results will be described for 2, 3, 4 and infinitely many successive oscillatory fields. The resonance shape has been calculated when there is a storage box between the two oscillatory fields from which the atoms emerge only randomly. The effects of gradual applications of the oscillatory field have been calculated as well as the effect of different amplitudes of the two oscillatory fields of the separated oscillatory field method. The effects of two different but nearly equal successive frequencies in distorting the resonances will be shown both theoretically and experimentally. The presence of a third energy level can distort the resonance under some circumstances. Finally, effects of non-uniform magnetic fields and of phase variations of the oscillatory field will be shown.

I. Introduction. — Dans une expérience de résonance sur un jet atomique ou moléculaire, on mesure habituellement une courbe de résonance et on suppose que le point milieu de la résonance correspond à la fréquence de Bohr

$$\nu_0 = (W_q - W_p)/h.$$

Il est donc important, dans toute expérience précise, de connaître les conditions de distorsion de la résonance qui peuvent éloigner le point milieu de la fréquence de Bohr.

Malheureusement, la plupart des caractères expérimentaux qui déforment une résonance rendent également difficile ou impossible la solution des équations d'amplitudes de probabilité. Cependant l'auteur a décrit récemment [1] les méthodes de calcul des formes de résonances de jet moléculaire dans des champs oscillants non uniformes, par calculateur digital. Une de ces méthodes s'applique au cas à 2 niveaux d'énergie et une seule perturbation. L'autre emploie un calcul plus long mais s'étend au cas de 3 niveaux d'énergie et jusqu'à neuf perturbations différentes entre les niveaux. Malheureusement, le prix des calculs avec cette dernière méthode est trop élevé pour qu'on puisse l'appliquer à un grand nombre de cas. Nous présentons ici une méthode qui permet de calculer rapidement des problèmes à trois niveaux d'énergie et plusieurs perturbations.

Les résultats des calculs sont présentés dans les sections suivantes qui montreront les effets du nombre des champs oscillants, de leur répartition spatiale, des variations de leur amplitude, des perturbations dues aux champs oscillants à des fréquences voisines, des variations de l'amplitude du champ directeur, et des déphasages des champs oscillants. Différentes modalités d'apparition de ces irrégularités seront aussi décrites.

II. Méthodes de calcul. — Soit un système à 3 états propres p, q, r de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_0$, sur lequel agit une perturbation dépendant du temps V ; soit $< p|t >$ la fonction de transformation entre le vecteur propre $|p >$ du $p^{\text{ième}}$ état

propre de $\mathcal{H}_0$ et le vecteur d'état dépendant du temps $|t>$ du système $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$. On obtient (1) :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} < p|t >$$
$$= < p|\mathcal{H}_0|p > < p|t > + < p|V|p > < p|t > \quad (1)$$
$$+ < p|V|q > < q|t > + < p|V|r > < r|t > \quad \text{cyc}$$

en même temps que les 2 équations obtenues par permutation cyclique de p, q, r, comme l'indique la notation *cyc* derrière le numéro de l'équation.

Un grand nombre de problèmes peuvent être traités par ce formalisme si l'on se restreint à des formes à éléments de matrice hermitiens tels que

$$< p|\mathcal{H}_0|p > / \hbar = a_p \quad (2)$$
$$< p|V|p > / \hbar = 0 \quad \text{cyc}$$
$$< p|V|q > / \hbar = b_r \exp i(\omega_{br}\, t + \delta_{br})$$
$$+ c_r \exp i(\omega_{cr}\, t + \delta_{cr})$$
$$< p|V|r > / \hbar = b_q \exp i(- \omega_{bq}\, t - \delta_{bq})$$
$$+ c_q \exp i(- \omega_{cq}\, t - \delta_{cq})$$

où a_p, b_p, δ_{bp}, δ_{cp}, etc..., sont des constantes réelles qui ne sont pas des fonctions explicites du temps, bien qu'ils puissent varier le long de la trajectoire du jet. Les quantités ω_{bp}, etc... correspondent aux différentes fréquences des perturbations et sont supposés inchangées dans la région de transition.

Les avantages de la rapide méthode de perturbation unique peuvent être étendus au cas de plusieurs niveaux si l'on simule le problème réel en le découpant en une suite d'étapes successives à une seule perturbation, chacune pouvant mettre en jeu une perturbation différente entre des niveaux d'énergie différents de sorte que la moyenne sur plusieurs étapes adjacentes équivaut au problème réel.

Par des itérations successives, les amplitudes finales de probabilité s'obtiennent en fonction des probabilités initiales $< p|0 >$, etc... Cette méthode itérative a été programmée pour le calculateur digital de Harvard *Univac I*. Dans le programme, les 15 quantités a_p, b_p, c_p, δ_{bp}, δ_{cp}, etc... peuvent varier arbitrairement le long de la trajectoire du jet pourvu seulement que leurs valeurs puissent être interpolées linéairement de façon satisfaisante entre 20 points arbitrairement choisis le long du jet. A chaque fréquence de résonance la probabilité de transition peut se calculer pour toutes les vitesses désirées dont on peut aussi prendre la moyenne avec des poids arbitraires de façon à obtenir une moyenne sur toute distribution de probabilité désirée.

Lorsque ce calcul est appliqué par exemple à la méthode des champs oscillants séparés, la longueur effective des régions courtes de champ oscillant est la somme des longueurs des seules étapes où la perturbation particulière considérée apparaît dans le problème simulateur. Dans le cas où il existe des doutes quant à la validité de la simulation, quelques points critiques peuvent être calculés à la fois par la présente méthode et par la méthode lente mais directe précédemment décrite [1] ; la comparaison des résultats permet de s'assurer de la valeur de la méthode de simulation. Jusqu'à présent, dans tous les cas où le même problème a été calculé par les 2 méthodes, l'accord a été excellent.

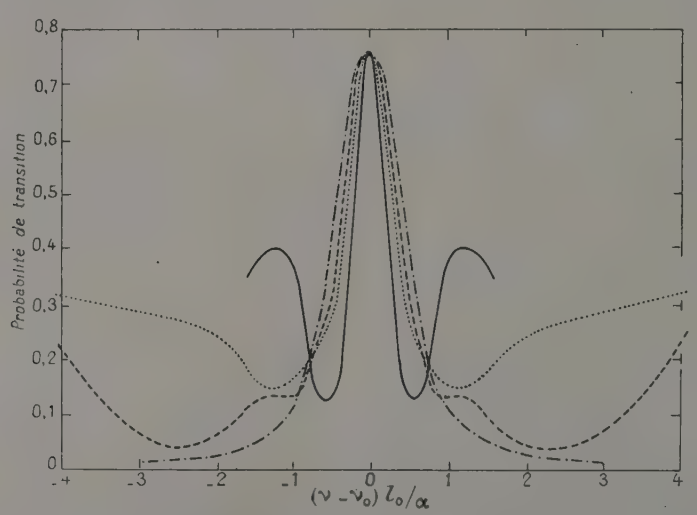


FIG. 1. — Résonances de jets moléculaires avec différents nombres de champs oscillants.
— — — ——— 2 champs séparés.
. . . . 3 champs séparés.
— --- -— — — 4 champs séparés.
-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·- Une infinité de champs séparés
(ce qui équivaut à un champ oscillant unique tout le long de la région de transition).

III. **Nombreux champs oscillants séparés.** — Une application des méthodes précédentes consiste à prévoir la résonance d'un jet moléculaire en présence de plus de 2 champs oscillants séparés cohérents [2]. La figure 1 montre les résonances prévues pour 2, 3, 4 et un nombre infini de champs oscillants successifs ; la longueur totale de la région de transition est maintenue fixe. La résonance s'élargit légèrement lorsque le nombre de champs oscillants augmente. Cependant la résonance devient plus distincte des minima secondaires voisins, ce qui peut être utile dans certains cas.

IV. **Champs à répartition spatiale irrégulière avec un seul champ oscillant trop intense.** — Une autre application est la détermination de l'effet d'affinement des résonances par des champs oscillants trop intenses. Kusch [5] a observé que dans la méthode à un seul champ oscillant, pour les forts champs oscillants, la résonance est souvent plus étroite que prévu. Salwen [6] a suggéré que l'effet est dû à la répartition spatiale du champ oscillant et il a montré qu'un tel effet peut apparaître dans un champ à répartition exponentielle.

Nous avons confirmé cette interprétation en appliquant le programme décrit ci-dessus à un cas où le champ oscillant avait d'abord une amplitude constante égale à quatre fois l'optimum normal. On compare ensuite la résonance obtenue dans un champ oscillant constant sur une certaine longueur et s'annulant brusquement avec une résonance obtenue dans un champ décroissant. L'amplitude du champ décroissant était supposée augmenter linéairement de zéro à l'optimum sur la distance 3/4 l, monter brusquement à 4 fois cet optimum, y rester sur une distance l, puis descendre brusquement à l'optimum et tomber linéairement à zéro sur la distance 3/4 l. La figure 2 montre cette variation d'amplitude supposée.

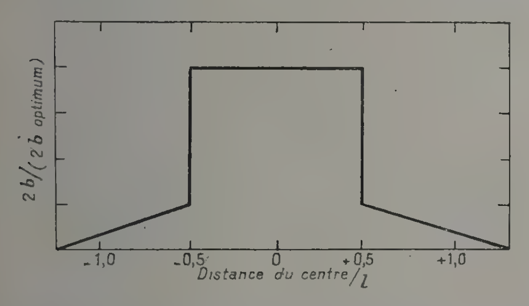


Fig. 2. — Variation supposée de l'amplitude de la perturbation oscillante le long de la région de transition pour les calculs de probabilité de transition dont les résultats sont illustrés par la figure 3.

La figure 3 montre qu'un champ décroissant, qui semble presque négligeable, produit encore des effets importants sur la forme de la résonance, qu'il rétrécit considérablement. A certains égards, le champ décroissant donne à la résonance plusieurs propriétés de la méthode des champs oscillants séparés [2]. Les pointes étroites des ailes éloignées de la résonance étaient tout à fait inattendues ; elles correspondent vraisemblablement aux pointes similaires dont l'apparition dans la méthode des champs oscillants séparés a été expliquée par Ramsey [4].

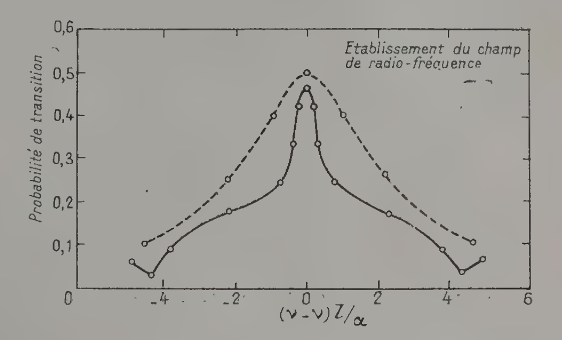


Fig. 3. — Probabilités de transition avec un champ oscillant trop intense et une répartition décroissante de champ. La courbe en pointillé représente la probabilité de transition pour un champ à débuts brusques.

V. **Variations de l'amplitude des perturbations oscillantes.** — La méthode décrite ci-dessus a été employée pour calculer l'effet des amplitudes inégales des champs oscillants dans la méthode de résonance des champs oscillants séparés. La figure 4 montre la résonance prévue pour un

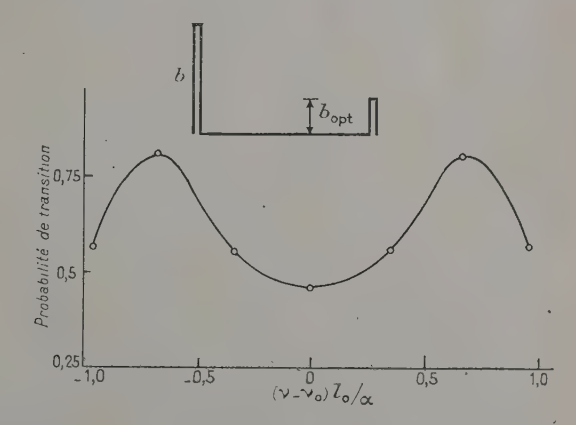


Fig. 4. — Forme de résonance pour des champs oscillants séparés, avec une intensité du 1er égale à 3 fois l'optimum et celle du second égale à l'optimum. Le haut de la figure montre l'amplitude de la perturbation en fonction de la distance le long du jet. La probabilité de transition est tracée en fonction de la fréquence dans la courbe du bas.

premier champ oscillant d'intensité 3 fois l'optimum et un deuxième champ oscillant d'intensité optimum. La forme de la résonance est très affectée par ces amplitudes ; en fait la résonance est transformée d'un maximum de transition à un minimum. Cependant, malgré le grand changement de forme, l'inégalité des amplitudes ne déplace pas la fréquence de résonance ; la fréquence de Bohr se trouve toujours au centre de symétrie de la courbe même si c'est un minimum au lieu d'un maximum.

VI. **Variations de la grandeur du champ directeur.** — Des variations de la grandeur du champ statique dans l'espace séparant les régions de champ oscillant ne déforment pas en général une résonance de jet moléculaire pourvu que la fréquence moyenne de Bohr soit égale à la valeur de la fréquence de Bohr dans les régions de champ oscillant.

Cependant si les conditions précédentes ne sont pas satisfaites ou si la grandeur du champ statique varie dans la région du champ oscillant, la résonance peut être sérieusement déformée. La figure 5 montre la déformation créée par la variation du champ statique dans la région de champ oscillant. La résonance en champ oscillant séparé est dessinée pour deux amplitudes différentes de champ oscillant. On remarquera que la position apparente de la résonance se déplace en fonction de l'amplitude du champ oscillant. La cause physique de ce déplacement provient de ce que le champ qui agit est en fait la moyenne du champ dans des régions légèrement différentes avec différentes puissances de champ oscillant.

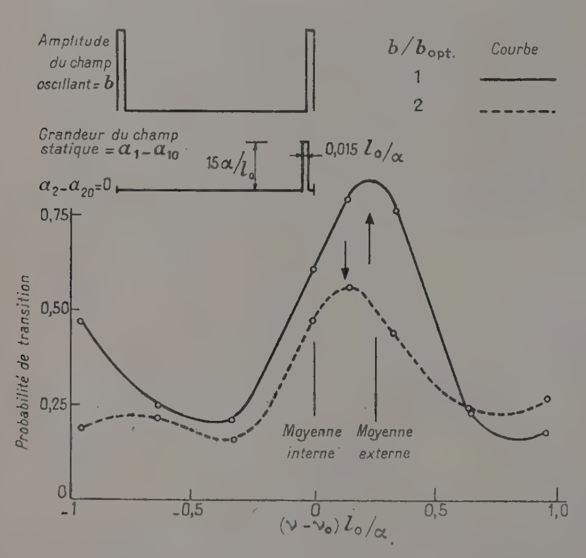


FIG. 5. — Déformation de la résonance par variation de la grandeur du champ statique dans la région du champ oscillant. Le haut de la figure représente l'hypothèse sur la variation le long du jet, et le bas de la figure, la courbe de résonance. La « moyenne interne » est la fréquence de Bohr moyenne non comprise la région de champ oscillant alors que la moyenne externe comprend cette région.

Si la grandeur du champ statique dans une expérience à un seul champ oscillant varie beaucoup, la figure de résonance peut être extraordinairement distordue ; un ou deux maxima supplémentaires peuvent facilement apparaître de cette façon comme il en a déjà été discuté [2].

VII. **Distorsion par résonances voisines.** — Dans des systèmes à plus de 2 niveaux d'énergie le même champ oscillant qui produit la transition désirée entre les niveaux d'énergie p et q peut aussi provoquer des perturbations entre le niveau *p* et un autre niveau *r*, ou entre s et q. Une conséquence est l'apparition de transitions à quanta multiples [2, 5, 6]. Une autre conséquence est un déplacement de la position apparente de la résonance p-q par suite de la présence de cette perturbation supplémentaire non désirée.

Le problème de la présence simultanée des 3 perturbations oscillantes dans chacune des 2 régions de champ oscillant de la méthode des champs oscillants séparés a été discuté théoriquement par Ramsey [13].

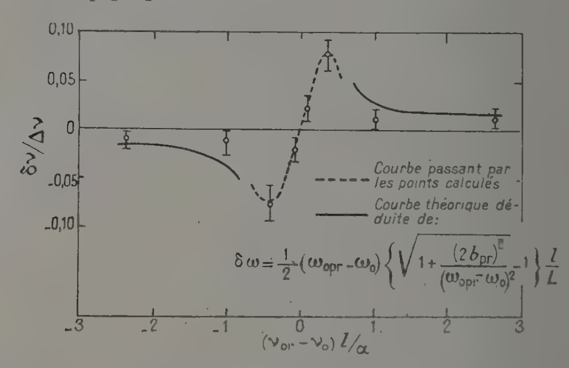


FIG. 6. — Déplacement de la fréquence de résonance par la présence d'une résonance voisine. Les points correspondent au calcul par la machine digitale. L'incertitude indiquée provient des raisons exposées dans la section V. La courbe en traits pleins correspond aux équations (6) et (8).

La figure 6 montre le résultat des calculs. En plus des points calculés par le programme général d'Univac, les déplacements prévus par les calculs théoriques de Ramsey apparaissent sur la courbe en traits pleins. L'accord est bon quant à la grandeur de l'effet mais la précision du calcul est faible parce que les résultats ne correspondent qu'à une moyenne sur seulement vingt vitesses différentes. On remarquera qu'une perturbation à une fréquence donnée au-dessus de ν_0 produit un dépla-

cement égal et opposé à celui dû à une perturbation égale de même fréquence en dessous de ν_0. Souvent des perturbations voisines apparaissent en de telles paires qui se compensent mutuellement. Cependant avant de supposer que la compensation est complète, on doit confirmer qu'aucune asymétrie n'a été introduite accidentellement par de légères inégalités des perturbations ou par des inégalités des populations des états moléculaires dans le jet.

VIII. **Perturbations à deux ou plus de deux fréquences.** — Les effets de un ou plusieurs champs oscillants supplémentaires ont été discutés dans des articles précédents [7, 8]. Cependant les discussions antérieures n'étaient pas directement applicables à des perturbations dans les régions de champ oscillant de la méthode des champs séparés oscillants puisque l'on supposait que les champs oscillants supplémentaires étaient imposés dans toute la région intermédiaire. Mais le problème théorique est essentiellement le même que celui des résonances voisines tel qu'il a été discuté dans la section précédente. Comme Ramsey [13] l'a montré pour deux niveaux d'énergie et un seul champ oscillant supplémentaire, les résonances seront déplacées par deux fois la quantité indiquée sur la figure 6. Des études expérimentales de tels déplacements ont été précédemment publiées [4].

Il faut noter qu'un champ oscillant de fréquence différente peut apparaître de nombreuses façons. Comme l'ont montré d'abord Bloch et Siegert [10], l'emploi d'un champ oscillant au lieu d'un champ tournant produit une perturbation à la fréquence — ω_0. D'autre part, si la direction dans l'espace du champ statique varie, il en résulte une perturbation oscillante sur la molécule en mouvement. De même si la direction du champ oscillant varie dans l'espace, la fréquence apparaîtra différente à la molécule. En outre, le courant oscillant imposé peut contenir des composantes intenses à des fréquences différentes. Une autre source importante de fréquences parasites est la modulation du champ oscillant que l'on emploie d'ordinaire pour détecter ou mettre en évidence la résonance. Les bandes latérales de modulation peuvent quelque peu déformer la résonance ; bien que cette déformation soit souvent symétrique par rapport à la fréquence de résonance, il n'en sera pas ainsi si l'un des harmoniques est plus efficace que son opposé symétrique.

IX. **Déphasages.** — Les déphasages relatifs au champ oscillant dans différentes régions constituent l'une des sources principales d'asymétrie et de déphasage dans les expériences de résonance. Bien que la discussion présente concerne avant tout la méthode des champs oscillants séparés, il est bon de noter que les difficultés de déphasages sont en général plus graves dans la méthode du champ oscillant unique puisqu'elle implique la connaissance des phases dans une région beaucoup plus grande.

Il existe de nombreuses causes de déphasages. La plus courante est un ajustement erroné des phases relatives des deux champs oscillants. Des expressions théoriques ont été publiées [11], pour le calcul quantitatif de l'effet de tels déphasages simples. Si des ondes progressives existent dans une partie de l'appareil à travers laquelle passe le jet, un déphasage variant de façon continue apparaîtra. De même dans une cavité résonnante, des pertes résistives peuvent produire des déphasages. Une rotation de la direction du champ oscillant comme dans l'effet Millman [12] aux bords de champs oscillants, produit un déphasage de la composante tournante du champ qui produit les transitions.

Les effets des déphasages qu'ils soient constants ou variables, ont été calculés pour un grand nombre de cas. La figure 7 montre quelques-uns des résultats. Le haut de la figure représente un exemple extrême avec une grande amplitude à une phase différente. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de déplacement de la résonance pour un déphasage de 0° à 180° mais qu'il y en a un grand pour un déphasage de 90°. Le milieu de la figure correspond à une onde progressive de grande longueur d'onde. Le bas de la figure correspond à des ondes progressives d'amplitude plus faible. Par suite de la symétrie des amplitudes par rapport au centre de l'appareil (α = β sur la figure) les effets s'annulent.

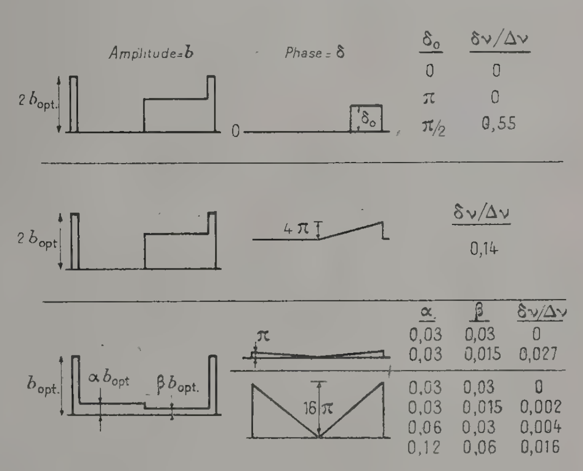


Fig. 7. — Effets de déphasages. La partie gauche de la figure représente pour différents cas les amplitudes des perturbations et les déphasages en fonction de la distance le long du jet. Les tables à droite indiquent les grandeurs des déphasages. $\delta\nu/\Delta\nu$ est le rapport du déplacement de la fréquence de résonance à la demi-largeur de la résonance.

Pour $\alpha \neq \beta$ un déplacement apparaît, beaucoup plus petit pour une onde progressive de courte longueur d'onde que pour une grande longueur d'onde. La condition $\alpha = 0{,}03$ et $\beta = 0{,}015$ pour laquelle $\delta\nu/\Delta\nu = 0{,}002$ correspond à peu près aux premiers modèles de la compagnie Atomichron.

Dans la figure 8, la forme de la résonance a été calculée pour un cas où une grande rotation de la direction du champ oscillant intervient à l'entrée et à la sortie des régions de champ oscillant,

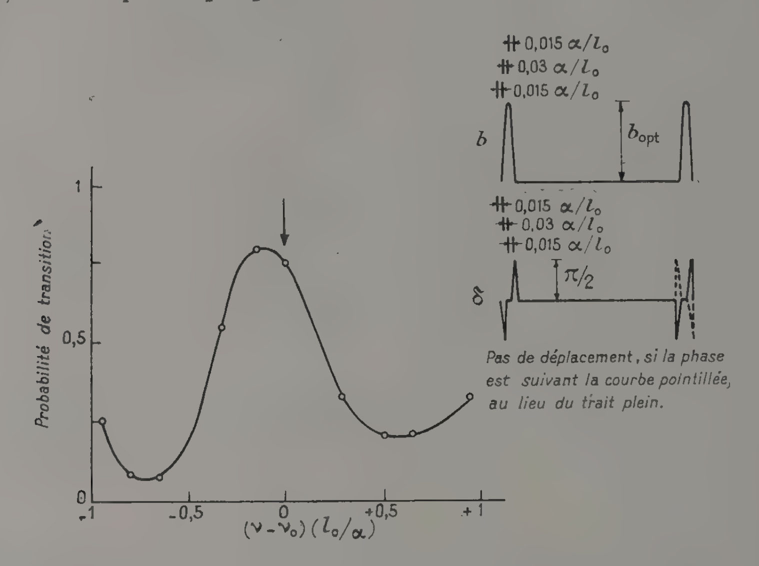


Fig. 8. — Effets de déphasages dus à la rotation de la direction du champ oscillant aux extrémités des régions de champ oscillant. Le haut de la figure indique schématiquement les hypothèses sur les amplitudes et les déphasages.

comme dans l'effet Millman. On voit qu'un déplacement appréciable apparaît. Il s'agit là d'un cas extrême ; les grandeurs des déplacements de fréquence sont en général beaucoup plus petits.

RÉFÉRENCES

[1] Ramsey (N. F.), *Phys. Rev.* (sera publié).
[2] Ramsey (N. F.), *Molecular Beams*, Oxford University Press, 1955.
[3] Ramsey (N. F.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 695.
[4] Lewis (H.), Pery (A.), Quinn (W.) et Ramsey (N. F.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 446.
[5] Kusch (P.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1022.
[6] Salwen (H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1274.
[7] Ramsey (N. F.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1191.
[8] Winter (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 600.
[9] Novick (R.), Communication privée et rapport à « Brookhaven Molecular Beam Conference », 1957.
[10] Bloch (F.) et Siegert (A.), *Phys. Rev.*, 1950, **57**, 522.
[11] Ramsey (N. F.) et Silsbee (H. B.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 506.
[12] Millman (S.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 628.
[13] Ramsey (N. F.), *Recent Research in Molecular Beams*, Academic Press, New York, 1958.

DISCUSSION

H. G. Dehmelt. — « Est-il correct de dire, que, s'il y a une totale symétrie, par rapport au point milieu dans les deux dispositifs du champ de R. F., la résonance, en général, n'est pas déplacée ? »

N. F. Ramsey. — « Oui, pour le déplacement de phase et les perturbations qu'il entraîne. Mais cela n'est pas obligatoire s'il y a une fréquence d'oscillations perturbatrices ; à moins qu'il n'y ait encore une symétrie dans ce cas, c'est-à-dire : deux perturbations d'égales amplitudes et d'égales distances au-dessus et au-dessous de la fréquence désirée. »

A. Abragam. — « Est-il possible d'inverser le problème et, de la forme des résonances observées, obtenir des renseignements sur les caractéristiques de l'appareil, autrement que par des approximations successives ? »

N. F. Ramsey. — « Dans une stricte mathématique, je crois que la réponse est non. Il n'y a pas de théorème d'unicité et en fait un certain nombre de perturbations de nature différente produisent des effets tout à fait similaires. L'information de phase est perdue dans la plus simple observation du résultat des probabilités de transition. Par approximations successives cependant cette méthode peut être très utile pour analyser les causes de distorsion. »

J. M. Winter. — « Nous avons calculé, Barrat et moi, la forme de raie quand l'on suppose que la radiofréquence augmente progressivement ; on trouve que les raies sont plus fines que ne le prévoit la théorie faite dans le cas où la radiofréquence est mise brutalement. La largeur de raie devient indépendante du niveau de radiofréquence. D'autre part, nous avons toujours observé de violents désaccords entre la théorie et l'expérience en ce qui concerne le déplacement des raies, nous pensons que ceci provient également de la montée progressive de la perturbation. »

N. F. Ramsey. — « Je reconnais que la forme de résonance d'une raie simple peut être rétrécie quand le champ oscillant est accrû graduellement au lieu d'être appliqué d'un seul coup ; et que la largeur d'une raie ainsi rétrécie puisse être à peu près indépendante de l'amplitude du champ oscillant.

« En ce qui concerne votre seconde question, je n'ai pas fait de calculs ni d'expériences sur le déplacement des résonances lorsque la perturbation est graduellement appliquée. Pour des perturbations brusquement appliquées, nous trouvons un très bon accord entre nos expériences et nos calculs. Je pense que vos résultats à ce sujet sont très intéressants et que votre interprétation paraît raisonnable. »

EXPÉRIENCE DE DOUBLE RÉSONANCE DANS UN JET ATOMIQUE

Par G. O. BRINK,
Département de Physique, Université de Californie, Berkeley, Cal.
et W. A. NIERENBERG,
Inst. for Basic in Science, Un. de Californie, Berkeley.

Résumé. — Des transitions qui ne sont pas observables par la méthode de résonance ordinaire des jets atomiques deviennent observables grâce à une technique de double résonance. La méthode a été utilisée pour observer les transitions $\Delta F = 0$ dans ^{39}K. Elle emploie trois circuits RF successifs sous forme d' « épingle à cheveux » qui sont traversés successivement par les atomes du jet. La fréquence RF commune du premier et du troisième circuit est ajustée de façon à provoquer la transition $(2, -1) \longleftrightarrow (1, -1)$. Si un atome entre dans la région de transition à l'état $(2, -1)$ il subira dans le premier circuit la transition vers $(1, -1)$ et dans le troisième circuit la transition inverse qui le ramènera vers $(2, -1)$. Le détecteur utilisant la méthode « flop-in » ne donnera qu'un signal faible. Si dans le deuxième circuit on excite la transition $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ quelques-uns des atomes qui avaient subi la transition $(2, -1) \rightarrow (1, -1)$ dans le premier circuit, vont transiter maintenant vers $(1, 0)$ et ne pourront pas retourner à l'état $(2, -1)$ dans le troisième circuit. On observera ainsi un accroissement du signal du détecteur en excitant la transition $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$. De cette manière on a pu détecter toutes les transitions possibles $\Delta F = 0$, $\Delta M = \pm 1$ dans le cas du ^{39}K en y associant la transition $\Delta F = \pm 1$ convenable. Mais il faut observer certaines précautions pour quelques-unes d'entre elles. Les transitions $(2, 0) \longleftrightarrow (1, -1)$ et $(2, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ forment un doublet non résolu. Si ces transitions sont excitées dans les régions I et III, les transitions $(2, 0) \longleftrightarrow (2, -1)$ ou $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ ne peuvent pas être observées par excitation dans la région II. Ceci est général : dans tous les cas où la transition $\Delta F = \pm 1$ intéresse les deux niveaux bordant une transition $\Delta F = 0$, cette dernière ne peut pas être observée. Pour pouvoir observer ces transitions $\Delta F = 0$, il est nécessaire d'exciter la transition $(2, 0) \longleftrightarrow (1, 0)$ dans les régions I et III.

Certaines des transitions $\Delta F = 0$ forment des doublets d'intervalle $2 g_I \mu_0 H$. On espère utiliser cette technique pour mesurer ainsi les moments nucléaires de noyaux radioactifs.

Abstract. — Transitions that are not otherwise observable in an atomic beam flop-in apparatus have been observed by means of a double resonance technique. The method has been used to observe the $\Delta F = 0$ transitions in ^{39}K, and involves the use of three rf hairpins through which the beam passes in succession. The frequency of the rf in the first and third hairpins is adjusted to produce the transition $(2, -1) \longleftrightarrow (1, -1)$. If an atom enters the transition region in the state $(2, -1)$, it will go to $(1, -1)$ in the first hairpin and then back to $(2, -1)$ in the third. Thus a small signal will be seen at the detector. If the transition $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ is excited in the second hairpin, some of the atoms that have gone from $(2, -1)$ to $(1, -1)$ will go to $(1, 0)$ and will not go back to $(2, -1)$ in the third hairpin. An increase in detector reading will thus be seen when the transition $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ is excited. All of the possible $\Delta F = 0$, $\Delta M = \pm 1$ transitions have been observed in the case of ^{39}K by choosing the proper $\Delta F = \pm 1$ transition. Certain precautions are necessary, however, to observe some of them. The transition $(2, 0) \longleftrightarrow (1, -1)$ and $(2, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ are an unresolved doublet. If these transitions are excited in the first and third hairpin, the transitions $(2, 0) \longleftrightarrow (2, -1)$ or $(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$ cannot be observed when they are excited in the second hairpin. This is found to be generally true ; that whenever the $\Delta F = \pm 1$ transition involves both of the levels of the $\Delta F = 0$ transitions, the latter cannot be observed. In order to observe these $\Delta F = 0$ transitions, the $\Delta F = \pm 1$ transition $(2, 0) \longleftrightarrow (1, 0)$ must be excited in the first and third hairpins.

Certain of the $\Delta F = 0$ transitions form doublets, the components of which are separated by $2 g_I \mu_0 H$. It is hoped to use this technique to measure nuclear magnetic moments of radioactive nuclei.

Introduction. — La plupart des travaux sur les éléments radioactifs utilisent la technique du « flop in » dans le but d'obtenir un signal important par rapport au bruit de fond de l'appareillage. Dans une expérience de « flop in » cependant, la plupart des transitions $\Delta F = 0$, $\Delta M = \pm 1$ sont inobservables parce que les états initial et final n'ont pas leur moment magnétique égal et opposé. On souhaite observer ces transitions pour effectuer un certain nombre de mesures : la technique de la double résonance rend cela possible.

Principe de la méthode. — Puisque les transitions $\Delta F = 0$ ne proviennent pas du changement de moment magnétique, on doit voir leur effet sur une transition observable comme les transitions $\Delta F = \pm 1$, celles que nous utilisons. La technique consiste à faire traverser successivement par le jet,

3 boucles de radiofréquence en épingle à cheveux. Les 2 boucles extrêmes servant à induire les transitions $\Delta F = \pm 1$, la boucle centrale, la transition $\Delta F = 0$.

Considérons, par exemple, le cas du potassium 39. Son spin nucléaire, égal à 3/2 donne à F les valeurs 2 et 1. Soit un atome pénétrant dans la 1re boucle à l'état (2, — 1). La HF dans les boucles 1 et 3 a une fréquence capable d'induire les transitions (2, — 1) ⟷ (1, — 1). Il y aura une certaine probabilité que l'atome sorte de la 1re boucle à l'état (1, — 1). Si rien ne lui arrive au cours de la traversée de la 2e boucle, c'est à l'état (1, — 1) qu'il pénètrera dans la 3e. Comme la fréquence de celle-ci est la même que celle de la 1re, il y aura une probabilité que l'atome revienne à l'état (2, — 1). On n'observe donc aucune transition ; il y a néanmoins un faible signal au détecteur dû à l'inégalité des probabilités de transition pour tous les atomes du jet.

Supposons maintenant la transition

$$(1, -1) \longleftrightarrow (1, 0)$$

induite dans la 2e boucle ; il y aura maintenant une certaine probabilité que l'atome sorte de cette boucle et pénètre dans la 3e à l'état (1, 0) ; puisque cet atome ne peut revenir à l'état (2, — 1), un signal sera détecté.

La méthode de double résonance consiste à fixer la fréquence et la puissance de radiofréquence dans les boucles extrêmes, et à balayer la fréquence de la boucle centrale jusqu'à l'observation, à résonance, d'un accroissement de signal.

Appareillage expérimental. — Une question se pose, quand on considère une expérience de cette sorte : Quelle est la puissance r. f. optimum à fournir dans les boucles extrêmes ? Il est presque évident que celle-ci doit correspondre à la puissance optimum d'une boucle simple, ce qui est confirmé par l'expérience. La figure 1 montre l'intensité du « flop in » en fonction de la puissance r. f., avec une boucle simple et avec une double. On voit que l'intensité obtenue avec les deux boucles est minimum quand l'intensité obtenue avec la boucle seule est maximum. La courbe expérimentale ne passe pas par l'origine à cause d'un couplage de radiofréquence, dans l'amplificateur de puissance, même quand l'intensité r. f. est nominalement au zéro de l'échelle.

On peut observer les doubles résonances sans que la puissance de radiofréquence soit optimum, mais elles sont généralement peu intenses. Toutes les expériences décrites ici furent effectuées avec la puissance optimum dans les boucles extrêmes.

La figure 2 montre la séparation des niveaux d'énergie du potassium 39 dans un fort champ magnétique. On a induit la transition ν_1 dans les boucles extrêmes et l'on a pu observer ν_2, ν_3, ν_4 et ν_5 en réglant l'oscillateur basse fréquence à chacune des fréquences correspondantes. Le rapport signal/bruit était excellent dans tous les cas et à peu près le même que pour une résonance avec une seule boucle, c'est-à-dire 50/1. On pouvait

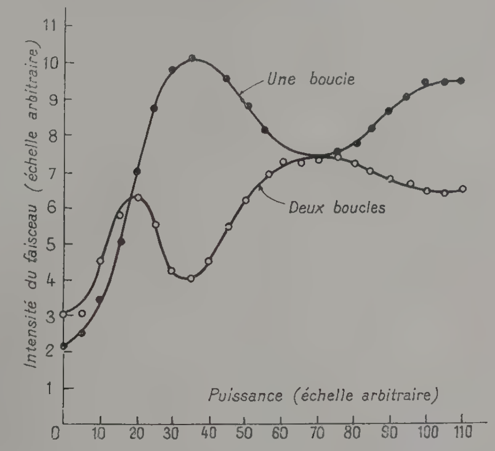


FIG. 1. — Intensité du « flop in » en fonction de la puissance r. f. pour ^{39}K et 8MHz.

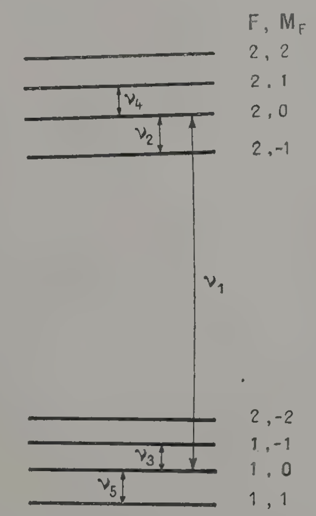


FIG. 2. — Doubles résonances observables.

d'ailleurs obtenir un rapport signal/bruit supérieur à celui-ci en faisant croître l'intensité du jet ; remarque : ν_1 est une transition $\Delta F = \pm 1$, $\Delta M = 0$.

La figure 3 montre la séparation des niveaux de ^{39}K dans un champ magnétique fort mais pour un groupe différent de transitions. Ici, ν_1 est induite également dans les boucles extrêmes, mais dans ce cas, c'est un doublet non séparé. ν_2 et ν_3 ont été visibles mais très peu intenses, tandis qu'on a observé ν_4 et ν_5 avec un bon rapport signal/bruit

On a vérifié que généralement, quand la transition $\Delta F = \pm 1$ est un doublet comportant 2 des niveaux participant aux transitions $\Delta F = 0$, la double résonance était inobservable. Cela était prévu car les populations de tous les niveaux sont essentiellement égales. Dans ce cas, ν_1 est une transition $\Delta F = \pm 1, \Delta M = \pm 1$.

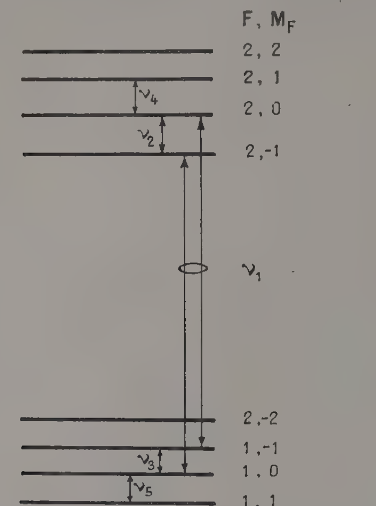


FIG. 3. — Doubles résonances observables et inobservables.

En choisissant et fixant une transition $\Delta F = \pm 1$, toutes les transitions possibles $\Delta F = 0$ de ^{39}K ont été observées avec un bon rapport signal/bruit.

Applications. — A l'heure actuelle, nous pensons appliquer essentiellement cette méthode à la mesure directe des moments magnétiques nucléaires des noyaux radioactifs. Certaines transitions $\Delta F = 0$ sont des doublets très proches dont la séparation est directement proportionnelle au moment magnétique nucléaire. En mesurant les moments magnétiques nucléaires et les structures hyperfines d'un groupe d'isotopes du cœsium et du rubidium, nous espérons étudier les anomalies de cette structure hyperfine.

Ce travail a été partiellement pris en charge par le U. S. Office of Naval Research.

UNE MÉTHODE DE MESURE DES MOMENTS MAGNÉTIQUES NUCLÉAIRES UTILISANT TROIS CHAMPS OSCILLANTS LE LONG D'UN JET ATOMIQUE

Par G. K. WOODGATE et P. G. H. SANDARS,
Clarendon Laboratory, Oxford, Angleterre.

Résumé. — L'article décrit un système permettant l'observation de transitions $\Delta m_J = 0$ à l'aide d'un appareil à jet atomique de faibles dimensions. Le jet traverse successivement trois boucles de radiofréquence. Cet appareil permet de mesurer les moments magnétiques nucléaires. Les premières mesures ont été effectuées sur du potassium 39.

Abstract. — In this paper, we describe a method which renders observable the $\Delta m_J = 0$ transition in a short atomic beam apparatus. An atomic beam passes through three radiofrequency loops. This apparatus gives a direct measurement of nuclear magnetic moments. In practice potassium 39 was studied.

Dans un appareil à jet atomique ordinaire, les aimants déflecteurs A et B sont courts et seules les transitions $\Delta m_J = \pm 1$ peuvent être observées. Dans la méthode appelée « flop in », les deux gradients sont parallèles et de même sens et on ne peut observer que les transitions où m_J change de signe (par exemple la transition $m_J = 1/2 \longleftrightarrow m_J = -1/2$). On est amené à utiliser des aimants A et B longs pour observer d'autres transitions [1]. Dans ce cas, l'intensité du jet est beaucoup plus faible que pour un appareil court. Dans cet article, nous décrivons une méthode qui permet d'observer les transitions $\Delta m_J = 0$ dans un appareil court. Nous proposons comme application une mesure directe des moments magnétiques nucléaires en observant en champs élevés les transitions $\Delta m_J = 0$ [2]. Nous avons utilisé un jet atomique de potassium 39, $J = 1/2$ et $I = 3/2$. Nous disposons le long d'un appareil à jet du type « flop in » ordinaire, 3 boucles de radiofréquence A, C, B. Chaque boucle est longue de 3 mm, la séparation entre les boucles est de 88 mm. La boucle A est placée entre les aimants A et C, dans une région où règne un faible champ magnétique. La boucle B est entre les aimants C et B. On place la boucle C au centre de l'aimant C. L'aimant C produit un champ d'environ 25 gauss. Dans cet appareil, le polariseur comprend l'aimant A et la boucle A. De même l'aimant B et la boucle B jouent le rôle d'analyseur. La boucle C induit les transitions que l'on veut étudier. Supposons que la bobine A induise la transition $F = 2$, $m = -1 \longleftrightarrow m = -2$ et appelons a la probabilité de transition à la résonance. Cette transition produit un signal $2a$ en unité arbitraire au niveau du détecteur. La même raie est excitée par B (Il n'y a pas de relation de phase entre A et B). Soit b la probabilité de transition, le signal devient $2a + 2b(1 - 2a)$. Le signe de ce changement est déterminé par les grandeurs relatives de a et b. Si $a = 1/2$, le signal ne dépend plus de b. Ceci permet une mesure absolue des probabilités de transition. C'est un cas particulier de ce que l'on nomme la technique « flop out on flop in » [3]. Excitons maintenant la transition ($F = 2$, $m = 0 \longleftrightarrow -1$) par C avec une probabilité de transition c. Le signal devient

$$2a + 2b(1 - 2a) + 2abc.$$

Le cas le plus favorable est celui où a, b, c sont les plus grands possible. Dans notre expérience, on observe les signaux suivants :

boucle A seule	1,8
boucle B seule	1,8
boucles A et B	0,36
boucles A, B, C	1,8

Ce qui conduit à $a = b = c = 0{,}9$.

Des valeurs aussi élevées ne peuvent s'obtenir qu'avec des atomes dont les vitesses sont comprises entre deux valeurs voisines. On doit s'attendre à cet effet quand les conditions de focalisation ne sont pas très bien satisfaites. Les probabilités de transition calculées dans ces conditions sont en accord avec les déterminations expérimentales.

On mesure le champ à l'emplacement de la boucle C (les boucles B et A ne fonctionnant pas) à l'aide de la transition ($F = 2$, $m = -1 \longleftrightarrow -2$) induite par la boucle C. La fréquence de la raie ($F = 2$, $m = 0 \longleftrightarrow -1$) est en accord avec la valeur déduite du champ mesuré, et à titre de vérification on a comparé cette fréquence avec la valeur que l'on peut déduire de la position de la transition à 2 quanta ($F = 2$, $m = 0 \longleftrightarrow -2$).

Nous avons effectué cette expérience afin d'obtenir une méthode de mesure des moments magnétiques nucléaires avec un appareil à aimants A et B courts. Si le champ C est élevé, on peut induire avec C les transitions

$$(m_J = 1/2 \quad m_I = 0 \longleftrightarrow -1).$$

Ainsi la valeur du moment magnétique nucléaire peut s'obtenir à partir des transitions $\Delta m_J = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$ en champ élevé. Pour obtenir une meilleure stabilité, on peut induire à l'aide des boucles A et B des transitions indépendantes du champ (au 1er ordre) bien que dans nos expériences cette précaution ne paraisse pas nécessaire.

Si l'on veut atteindre une transition $\Delta m_J = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$ donnée, on doit choisir une transition en bas champ utilisant un des niveaux résonnants.

Si les champs déflecteurs ont des valeurs peu commodes, on peut ajouter dans les régions des boucles A et B de petits aimants. Cette méthode permet d'obtenir les mêmes renseignements qu'avec les appareils longs, mais elle présente l'avantage des appareils courts en ce qui concerne l'intensité du faisceau. Il y a des cas où ce point est important, par exemple pour les mesures sur des isotopes radioactifs, soit pour ceux de faibles abondances, soit pour des atomes dont la détection s'effectue avec un mauvais rendement. Cette méthode est voisine de celle de double irradiation électronique et nucléaire utilisée pour les solides [4], la résonance nucléaire étant détectée par son effet sur une résonance électronique.

Nous avons commencé la mesure de la structure hyperfine de l'Europium où cette méthode doit permettre une détermination précise du rapport des moments nucléaires des deux isotopes stables. Ces moments nucléaires n'ont pas été mesurés par des résonances magnétiques nucléaires en phase solide ou liquide.

RÉFÉRENCES

[1] Kusch (P.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 627.
[2] Eisinger (J. T.), Bederson (B.) et Feld (B. T.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 73.
[3] King (J.) et Jaccarino (V.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1610.
[4] Feher (G.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 834.

DISCUSSION

N. F. Ramsey. — « Je voudrais faire une remarque plutôt qu'une question. Quand on utilise deux ou plusieurs champs oscillants successifs, on a souvent avantage à utiliser différentes orientations des champs successifs. Ceci pour deux raisons : provoquer des transitions π et σ ; et provoquer des différences de phase relative entre les champs successifs. Cette dernière utilisation permet d'accroître la précision, d'une part, en fournissant une courbe du type dispersion ; et d'autre part, de mesurer le signe des moments magnétiques nucléaires. »

Woodgate. — « Nous avons un tel dispositif. »

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 19, NOVEMBRE 1958, PAGE 821.

EXPÉRIENCES DE DOUBLE IRRADIATION EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE PAR LA MÉTHODE D'IMPULSIONS

Par D. E. KAPLAN et E. L. HAHN,
Miller Institute for Basic Research in Science, University of California, Berkeley, California.

Résumé. — Des expériences sont réalisées au cours desquelles des échos de spin nucléaire en précession libre d'un système (A) sont observées à une fréquence donnée pendant qu'une autre fréquence d'excitation est appliquée à une autre espèce de spins nucléaires (B) présents dans le même échantillon. Les spins (B) sont liés par couplage dipôle-dipôle aux spins (A) et l'excitation de résonance des (B) est détectée grâce à l'observation du changement qu'elle produit dans le temps de relaxation des (A) qu'on observe. On arrive à distinguer différents mécanismes assurant le couplage induit (A)-(B).

Abstract. — Experiments are carried out where the free nuclear precession echoes of one spin system (A) is observed at a given frequency, while a different excitation frequency is applied to another species of nuclei (B) in the same sample. The (B) species is dipole-dipole coupled to the (A) species, and the resonance excitation of (B) is detected in terms of the change in relaxation times of the observed (A) species. Various mechanisms for induced (A)-(B) couplings are found.

L'interaction nucléaire dipôle-dipôle est utilisée comme moyen de couplage pour observer le changement du temps de relaxation transversal spin-spin d'une espèce de spins nucléaires, désignés par A, quand une deuxième espèce de spins, désignés par B, est excitée à la fréquence de sa résonance magnétique. Les expériences particulières effectuées concernent des cas de résonance quadrupolaire pure, mais les principes en jeu s'appliquent aussi bien au cas de la résonance de spins quelconques satisfaisant certaines conditions générales. Dans tous les cas, la relaxation des spins A est observée par l'intermédiaire de l'atténuation d'un écho de spin dû à deux impulsions de 90° et de 180°. Les spins B peuvent être soumis à la double résonance de l'une des deux manières suivantes :

1) par excitation par une onde entretenue de R. F. (radiofréquence) ou

2) par l'application d'impulsions courtes et intenses.

L'effet de la double résonance sur les spins A a une efficacité exceptionnelle par le fait que les spins A sont particulièrement sensibles à une perturbation artificielle quelconque des relations de phase qui, dans le cas de l'écho de spin naturel des spins A, sont nécessaires pour l'interférence constructive constituant l'écho normal, et par conséquent pour que l'écho ait une amplitude déterminée lorsque l'intervalle de temps τ entre les impulsions de 90° et de 180° est donné. Dans la technique habituelle d'onde entretenue, où l'on étudie la forme de la raie en fonction de la fréquence, les champs dipolaires locaux soit statiques soit variables dans le temps, déterminent le temps de relaxation spin-spin observé (appelé T_2). Plusieurs contributions dues à l'interaction dipôle-dipôle constituent la largeur de raie, et en fait elles peuvent aussi bien causer un changement dans le T_2 des spins A si les spins B sont irradiés avec un champ de R. F. suffisamment intense. Il y a un avantage pratique dans l'usage de la technique des échos cependant, dû au fait qu'il est possible d'appliquer des impulsions de R. F. assez intenses aux spins B. L'amplitude de l'écho correspond aussi principalement aux champs locaux variables dans le temps que l'on modifie par la double résonance, et si l'écho des spins A est créé après un grand nombre d'oscillations de Larmor (en utilisant un temps 2τ raisonnablement long) elle sera très sensible à la double résonance des spins B. Dans la méthode de l'état stationnaire, les inhomogénéités de champ statiques, agissant sur les spins A, dues peut-être aux tensions cristallines en résonance quadrupolaire, ou à un élargissement par champ magnétique inhomogène, masqueront les effets dynamiques imposés par la résonance des spins B. Avec l'écho de spin, il n'y a plus cette obscurité.

Les applications de cette espèce de double résonance sont les suivantes :

1) Le système des spins A peut être utilisé comme spectromètre pour détecter la résonance des spins B. Par exemple, dans $KClO_3$, $NaClO_3$ et $NaBrO_3$, on observe l'écho de spin du quadrupôle de l'halogène (système de spins A). La modification de l'écho de spin du système A due à l'excitation de la résonance quadrupolaire pure de l'ion du métal alcalin (système de spins B) est alors une mesure du couplage des spins B. Par exemple, l'écho de ^{35}Cl à 30 MHz indique que les fréquences de résonance quadrupolaire de ^{39}K et ^{41}K

dans $KClO_3$ (à 27°), jusqu'ici inconnues, sont respectivement 536,5 kHz et 639,2 kHz. Cette méthode est étendue actuellement à de nombreux composés $XClO^3$ où X peut être Ga, Zn, Li, Cs, et d'autres ions dont les constantes de couplage quadrupolaire ne peuvent être mesurées directement par d'autres moyens.

Nous montrerons plus loin que le meilleur moyen d'atteindre ce but de spectrométrie est de soumettre les spins B à une seule impulsion de 180° au temps τ, quand le système A est soumis à sa propre impulsion de 180°.

2) Des informations sur la grandeur des champs magnétiques locaux dus à de nombreuses espèces de spins B voisins étrangers à la classe A, peuvent être obtenues par excitation par une onde entretenue, aussi bien que par des impulsions sur les spins B. Plusieurs composantes de l'Hamiltonien d'interaction dipôle-dipôle peuvent être amenées à jouer le rôle de perturbations séculaires entre les systèmes A et B, pourvu que la R. F. appliquée extérieurement agissant sur les spins B ait l'amplitude et la fréquence convenable. Les spins A sont donc excités indirectement par l'énergie de R. F. appliquée à l'origine aux spins B et leur écho peut donc subir une atténuation prononcée. En particulier, il semble possible d'appliquer cette méthode de double résonance à un système noyaux (spins A)-électrons (spins B) pour séparer la fraction de caractère p de la fonction d'onde électronique dans les vacances du réseau cristallin.

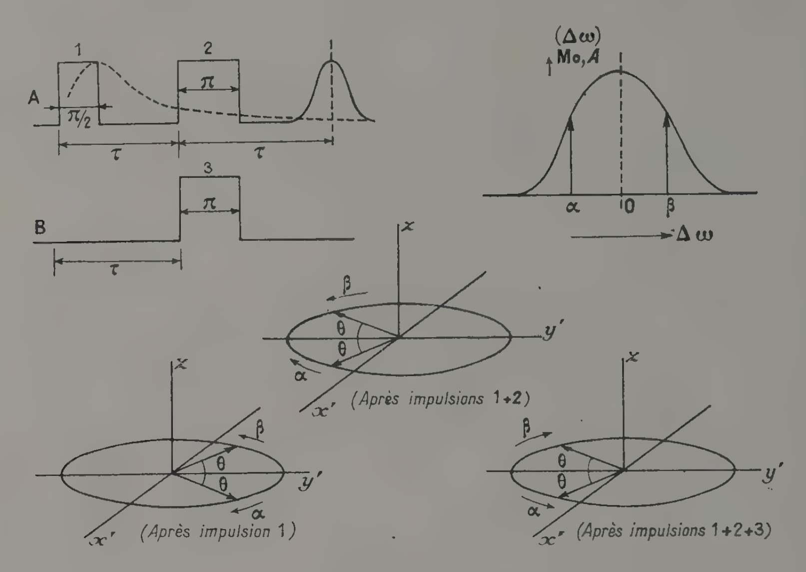


Fig. 1.

Méthode d'impulsions sur le système B. — On peut comprendre facilement cette méthode au moyen du modèle vectoriel cohérent des échos de spin. Négligeons momentanément tous les effets de relaxation dynamiques dus à T_2 et T_1 (temps de relaxation spin-réseau). Supposons que les champs magnétiques statiques locaux aux sites occupés par les spins A, déterminant la formation de l'écho A, trouvent entièrement leur origine dans la composante Z des moments magnétiques des systèmes de spins adjacents, semblables et différents. Quand une impulsion de R. F. est appliquée au système des spins voisins B, la configuration des champs locaux nécessaire pour la formation d'un écho A est plus ou moins perturbée selon la contribution du système de spins B au champ local total aux sites des spins A. D'après la figure 1, nous voyons de quoi ceci résulte. Nous supposons pour plus de simplicité que l'interaction spin-spin A-A est négligeable et que le champ local en A est déterminé entièrement par B. L'écho normal A est obtenu par succession d'impulsions de 90° et 180° (impulsions 1 + 2), comme le dessin le montre, et produit la remise en phase normale des vecteurs moments α et β, ainsi qu'il est indiqué. Si cependant une impulsion de 180° (impulsion 3) est appliquée aux spins B au temps τ, les vecteurs moments α et β subissent un renversement exact du signe du champ magnétique local, vu dans le système en mouvement des spins A. Donc l'effet de remise en phase de l'impulsion 2 est exactement annulé par l'impulsion 3 et l'amplitude du signal des spins A serait celle qui est due seulement à la queue du signal de précession libre (indiquée par la ligne en pointillé), venant après l'impulsion de 90°, On s'en rend compte en examinant le schéma indiqué par l'effet exact des impulsions 1 + 2 + 3.

On peut comprendre un modèle simplifié en décomposant le champ local à l'emplacement des spins A, $\Delta\omega$, en deux composantes $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$. $\Delta\omega_1$ représentera les contributions à $\Delta\omega$ de toutes les sources autres que les spins B, alors que $\Delta\omega_2$ représentera la contribution des spins B exclusivement. Pour simplifier, supposons les temps de relaxation des spins A et B infinis et considérons seulement les changements dans les composantes Z des champs locaux (élargissement inhomogène). Nous écrivons :

$$\frac{1}{(T_2^*)^2} = \frac{1}{(T_2^*)_1^2} + \frac{1}{(T_2^*)_2^2}$$

où

$$(T_2^*)_1 = \frac{1}{\overline{\Delta\omega_1}} \quad \text{et} \quad (T_2^*)_2 = \frac{1}{\overline{\Delta\omega_2}}$$

(la barre indiquant la valeur quadratique moyenne.) Supposons de plus que la composante Z des moments de spin B se comporte avec le temps comme une fonction en échelon (1), ayant une valeur avant l'application de l'impulsion au système B (impulsion 3) et une autre valeur constante après cet instant. On peut montrer, particulièrement pour un système de spins B avec $I = 1/2$ que la fréquence $\Delta\omega_2'$ après l'impulsion B est reliée à la valeur $\Delta\omega_2$ avant l'impulsion B par

$$\Delta\omega_2' = -\Delta\omega_2$$

si

$$\gamma_B H_z \tau_w = \pi$$

où γ_B est le rapport gyromagnétique des spins B, H_2 est l'intensité de R. F. appliquée aux spins B et t_W est la durée de l'impulsion B. A l'instant t_2, appliquons une telle impulsion de R. F. de largeur π au système B. L'instant t_2 est choisi dans l'intervalle $0 \leqslant t_2 < \tau$, où τ est l'instant auquel on applique une impulsion de 180° aux spins A. On peut montrer que des résultats symétriques sont obtenus pour $t_2 \geqslant \tau$. Le calcul habituel de l'écho avec impulsions de 90° et 180° est alors effectué pour les spins A en considérant les phases et amplitudes des vecteurs $V(t)$ représentant l'orientation des spins tournant à la même vitesse dans l'ensemble des équations suivantes :

$$V_1(t) = M_0\, e^{i\Delta\omega_1 t}.e^{i\Delta\omega_2 t} \text{ (pour } 0 < t \leqslant t_2\text{)} ; \qquad (1)$$

$$V_2(t) = M_0\, e^{i\Delta\omega_1 t}.e^{i\Delta\omega_2 t_2}\, e^{-i\Delta\omega_2(t-t_2)} \text{(pour } t_2 < t \leqslant \tau\text{)} ; \qquad (2)$$

$$V_3(t) = M_0\, e^{i\Delta\omega_1(2\tau-t)}\, e^{i\Delta\omega_2[t+2(t_2-\tau)]} \text{ (pour } \tau \leqslant t\text{)}. \qquad (3)$$

Le signal nucléaire A est obtenu en intégrant V_3 sur les distributions de $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$ que l'on suppose gaussiennes.

$$P(\Delta\omega_1) = C_1\, e^{-(\Delta\omega_1)^2 (T_2^*)^2_1/2}$$

et

$$P(\Delta\omega_2) = C_2\, e^{-(\Delta\omega_2)^2 (T_2^*)^2_2/2},$$

(1) (Step function).

où C_1 et C_2 sont des constantes de normalisation. Nous obtenons

$$V(t)_{t\geqslant\tau} = \int V_3(t)\; P(\Delta\omega_1)\; P(\Delta\omega_2)\; d(\Delta\omega_1)\; d(\Delta\omega_2) = M_0 \exp(-g)$$

où

$$g = \left\{ \frac{(2\tau - t)^2}{2(T_2^*)_1^2} + \frac{(t_2 - t)^2}{2(T_2^*)_2^2} \right\}$$

et M_0 est le moment magnétique à l'équilibre des spins A. Nous omettrons ici des considérations détaillées sur cette fonction, telles que le déplacement de l'instant de l'écho et la modification de sa forme. L'amplitude $V(t)$, où $t \simeq 2\tau$, est l'amplitude de l'écho, et son atténuation est la plus grande quand une rotation de 180° est appliquée aux spins B et $t_2 = \tau$. L'effet d'une impulsion arbitraire sur les spins B sera considéré dans une étude ultérieure. En pratique, pour un cas pratique de spectrométrie où

$$(T_2^*)_2 \gg (T_2^*)_1,$$

(ce qui signifie que nous désirons détecter une faible contribution des spins B), le *changement* de l'amplitude de l'écho de spin A dû à la résonance effectuée sur les spins B par une impulsion optimum de π à l'instant $t_2 = \tau$, est donné grossièrement par

$$\Delta V = M_0 \frac{(T_2^*)_1^2}{(T_2^*)_2^2}. \qquad (5)$$

Un modèle qui comporte les changements de $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$ dans le temps à cause de l'échange mutuel spin-spin indique que $(T_2^*)_1$ et $(T_2^*)_2$ contiennent aussi bien l'effet des fluctuations du champ local. Par conséquent, l'utilisation des spins A avec un grand M_0 sert à grossir l'influence de la présence des spins B dont le champ local (2) cause un $(T_2^*)_2$ donné. Ce $(T_2^*)_2$, cependant, doit entrer en compétition avec d'autres champs locaux créant un $(T_2^*)_1$ plus court, que l'impulsion appliquée aux spins B ne fait pas varier. Le succès de la spectrométrie sur les systèmes B avec une polarisation de spin macroscopique essentiellement faible ou nulle est démontrée par exemple par la détection de la résonance quadrupolaire en champ nul de ^{41}K dans $KClO_3$. Il faut remarquer par parenthèse que le modèle particulier ci-dessus n'est pas rigoureusement applicable à la double résonance quadrupolaire, mais les résultats finaux sont essentiellement les mêmes. Le rapport signal sur bruit attendu, pour l'observation directe de ^{41}K, correspondant à un rapport S/B de 20 pour ^{35}Cl, est d'environ 5.10^{-5}. Par notre méthode de double résonance, le rapport S/B pour ^{41}K atteint envi-

(2) A parler strictement $(T_2^*)_1$ tel qu'il est défini pour l'équation (5) devrait être la constante de temps pour l'amortissement de l'enveloppe de l'écho ; ce n'est pas la même valeur que l'inverse de la largeur de raie statique, mais l'ordre de grandeur est le même.

ron 10/1. ^{41}K est environ 12 fois moins abondant que ^{39}K et a un rapport gyromagnétique 2 fois plus petit. Donc, nous estimons que ^{41}K contribue approximativement à 0,6 % du champ local sur ^{35}Cl.

Excitation du système B par des ondes entretenues. — Il y a un ensemble d'effets qui résultent du mouvement de nutation des spins B sous l'influence de grands champs H_2 de R. F. en ondes entretenues auxquels on les soumet. Une analyse rigoureuse en paraît pour l'instant impraticable mais certaines caractéristiques qualitatives et semi-quantitatives ont été confirmées par des expériences, toujours dans le cas de systèmes de quadrupôles. Un effet, déjà décrit [1], produit un affinement de raie stochastique, ou un allongement de la constante de temps de l'enveloppe de l'écho du spin A. Avant l'augmentation de cette constante de temps, il se produit une diminution qui est spéciale à l'expérience d'écho. Ce phénomène stochastique est de nature purement statistique. D'autres effets, si l'on continue à augmenter H_2, produisent des perturbations résonnantes séculaires sur l'écho des spins A.

La meilleure façon de résumer ces effets est d'appliquer à nouveau un modèle heuristique, en l'occurrence un modèle Lorentzien au système des spins A-B, en supposant que tous les spins ont $I = 1/2$. Il nous a été signalé, à partir de calculs initiaux faits par T. P. Das (communication privée) que la méthode de la matrice densité de Bloch [2], Redfield [3] et Bloembergen [4] pouvait être adaptée à la généralisation des divers effets de couplage spin-spin. Il faut souligner que certaines hypothèses seront faites :

1) Les spins B se relaxent entre eux avec un T_2 qu'on suppose avoir le spectre de corrélation « blanc » habituel avec une coupure à $1/T_2$.

2) On suppose que le mouvement des spins B sous l'influence du champ de R. F. est, en moyenne, celui donné par les équations de Bloch [5]. En d'autres termes, les moyennes des carrés des opérateurs de spin appartenant aux spins B sont représentées comme les carrés de leurs valeurs moyennes classiques telles qu'on les calcule à partir des équations de Bloch. Les auteurs admettent volontiers que d'autres traitements pourraient peut-être éviter ces hypothèses, ce qui serait désirable. Le calcul est donné ici uniquement pour indiquer la nature des résonances présentes dans les termes de corrélation. Nous le transcrivons directement avec les notations de Redfield et Bloembergen.

Torrey a obtenu les valeurs moyennes des opérateurs de spin du système B, dans l'Hamiltonien dipolaire

$$\mathcal{H}_{dd} = \gamma_A \gamma_B \hbar^2 r_{AB}^{-3} \left[\vec{I_A} \cdot \vec{I_B} - 3 \frac{(\vec{I_A} \cdot \vec{r_{AB}})}{|r_{AB}|} \frac{(\vec{I_B} \cdot \vec{r_{AB}})}{|r_{AB}|} \right]$$

avec leur dépendance du temps due au champ de R. F. excitateur H_2 [6].

$\mathcal{H}_{dd}$ est écrit sous la forme :

$\mathcal{H}_{dd} = \Sigma K^q H^q(t)$ et les fonctions de corrélation $K_{qq'}(\omega')$ sont données par

$$K_{qq'}(\omega') = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\omega'\tau} < H^q(t) H^{q'}(t + \tau) > d\tau. \quad \text{(A1)}$$

Les termes intéressants pour les processus de relaxation dans le système A sont obtenus en faisant $\omega' = 0$, ω_A. Les solutions des équations de Torrey pour les composantes macroscopiques tournantes de spin, pour ce cas sont prises avec la modification que le moment macroscopique M_0, à cause d'un groupe de spins B autour de A, est, en moyenne, nul. Les solutions sont :

$$(I_x)_{Br} = I_{x_0} e^{-t/T_{2B}},$$
$$(I_y)_{Br} = I_{y_0} e^{-t/T_{2B}} \cos \omega_2 t - I_{z_0} e^{-t/T_{2B}} \sin \omega_2 t,$$
$$(I_z)_{Br} = I_{z_0} e^{-t/T_{2B}} \cos \omega_2 t + I_{y_0} e^{-t/T_{2B}} \sin \omega_2 t,$$
$$\omega_2 = \gamma_B H_2,$$

où Br signifie : dans le système tournant des spins B. Dans le système de laboratoire, ces expressions sont :

$$(I_x)_{B_{lab}} = (I_x)_{Br} \cos \omega_B t - (I_y)_{Br} \sin \omega_B t,$$
$$(I_y)_{B_{lab}} = -(I_x)_{Br} \sin \omega_B t - (I_y)_{Br} \cos \omega_B t,$$
$$(I_z)_{B_{lab}} = (I_z)_{Br}.$$

D'autre part, $\mathcal{H}_{dd}$ peut être écrit

$$\mathcal{H}_{dd} = (I_z)_{B_{lab}} [G I_{zA} - F I_{+A} - F^* I_{-A}]$$
$$+ (I_+)_{B_{lab}} \left[-\frac{G}{4} I_{-A} - F I_{zA} - E I_{+A} \right]$$
$$+ (I_-)_{B_{lab}} \left[-\frac{G}{4} I_{-A} - F^* I_{zA} - E^* I_{+A} \right] = \Sigma K^q H^q(t),$$

$$G = 1 - 3 \cos^2 \theta_{AB}$$
$$F = -\sin \theta_{AB} \cos \theta_{AB} \exp(-i\varnothing_{AB})$$
$$E = -\sin^2 \theta_{AB} \exp(-2i\varnothing_{AB}).$$

Dans l'expression précédente, les termes K^q et $H^q(t)$ individuels sont donnés par

$$K^1 = -\frac{G}{4} I_{-A} - F I_{zA} - E I_{+A},$$
$$K^2 = -\frac{G}{4} I_{+A} - F^* I_{zA} - E^* I_{-A},$$
$$K^3 = G I_{zA} - F I_{+A} - F^* I_{-A},$$
$$K^4 = G I_{zA} - F I_{+A} - F^* I_{-A},$$
$$K^5 = -\frac{G}{4} I_{+A} - F^* I_{zA} - E^* I_{-A},$$
$$K^6 = -\frac{G}{4} I_{-A} - F I_{zA} - E I_{+A},$$
$$K^7 = -\frac{G}{4} I_{+A} - F^* I_{zA} - E^* I_{-A},$$
$$K^8 = -\frac{G}{4} I_{-A} - F^* I_{zA} - E I_{+A},$$

$$H_1(t) \propto e^{-i\omega_B t},$$
$$H_2(t) \propto iP\, e^{i\omega_B t}, \qquad (A2)$$
$$H_3(t) \propto e^{-xt+i\omega_2 t},$$
$$H_4(t) \propto e^{-xt-i\omega_2 t},$$
$$H_5(t) \propto e^{-xt+i(\omega_B+\omega_2)t},$$
$$H_6(t) \propto e^{-xt-i(\omega_B+\omega_2)t},$$
$$H_7(t) \propto e^{-xt+i(\omega_B-\omega_2)t},$$
$$H_8(t) \propto e^{-xt-i(\omega_B-\omega_2)t},$$
$$x = -2/T_{2B}.$$

Les expressions suivantes sont obtenues à partir des équations (A1) pour $K_{qq'}(\omega')$ en utilisant les relations ($A2$) :

$$K_{11} \propto \delta(\omega_B - \omega'),$$
$$K_{22} \propto \delta(-\omega_B - \omega'),$$
$$K_{33} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' - \omega_2)^2},$$
$$K_{44} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' + \omega_2)^2},$$
$$K_{55} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' + \omega_B + \omega_2)^2},$$
$$K_{66} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' - \omega_B - \omega_2)^2},$$
$$K_{77} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' - \omega_B + \omega_2)^2},$$
$$K_{88} \propto \frac{x}{x^2 + (\omega' + \omega_B - \omega_2)^2}.$$

Pour $\omega' = 0$, les termes K_{33}, K_{44} prédisent un affinement de raie (ou des temps de relaxation augmentés) dans le système A lorsque l'intensité de R. F. B est augmentée. Les termes K_{11} et K_{22} représentent le cas trivial où les fonctions δ permettent aux spins B d'être identiques aux spins A si $\omega' = \omega_A = \omega_B$. Alors intervient la saturation ordinaire par R. F. du système de spins A. Des résonances possibles indiquées par les termes K_{66} et K_{77}, avec $\omega_2 = \omega_B$, ne sont pas permises, parce que les équations de Torrey ne sont pas valables dans le cas où $\omega_2 \to \omega_B$.

Pour $\omega' = \omega_A$, des effets séculaires s'ensuivent. Les termes K_{33}, K_{66}, K_{77}, K_{88} prédisent des résonances de nutation-précession. Le terme K_{33} indique un processus direct ($I_{zB}\, I_{\pm A}$) tandis que les termes K_{66}, K_{77}, K_{88} indiquent des processus de retournement spin-spin ($I_{\pm A}\, I_{\pm B}$).

Bien que ces termes de relaxation divers s'appliquent à l'analyse de la relaxation de la manière usuelle pour un système couplé purement magnétique, des termes similaires apparaissent dans les systèmes quadrupolaires couplés. Ces termes et ces vérifications expérimentales seront discutés dans une publication ultérieure. Des expériences sont en cours pour la démonstration de ces effets dans un système de spins électroniques (spins B) et nucléaires (spins A).

Les auteurs désirent remercier pour leur appui l'U. S. Office of Naval Research et l'U. S. National Security Agency. Ils remercient également le Dr T. P. Das pour ses très utiles calculs de matrice densité relatifs à l'interprétation théorique de leurs expériences.

RÉFÉRENCES

[1] Herzog (B.) et Hahn (E. L.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 148.
[2] Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 104.
[3] Redfield (A. G.), *I. B. M. J. Resch.*, 1957, **1**, n° 1, 6.
[4] Bloembergen (N.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1542.
[5] Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
[6] Torrey (H. C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1059.

DISCUSSION

N. F. Ramsey. — « Avez-vous pu obtenir un cas suffisamment pur d'atome perturbateur isolé B, tel que l'on puisse obtenir un écho de spin en appliquant une simple impulsion $\pi/2$ à l'atome A et une impulsion π à l'atome B ? »

E. L. Hahn. — « Malheureusement le temps de relaxation spin-spin T_2 des spins B, qui est lié au processus de renversement mutuel spin-spin, est en général trop court pour permettre la formation d'écho des spins A au delà du signal de précession libre des spins A suivant l'impulsion $\pi/2$. Je crois que Solomon a tenté cette expérience, mais que le résultat n'a pas été concluant. »

MESURES DE DOUBLE RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE SUR LA STRUCTURE HYPERFINE DANS LES SOLIDES

par B. BLEANEY
Clarendon Laboratory, Oxford.

Résumé. — On donne une discussion générale des avantages de la méthode ENDOR (résonance double électronique et nucléaire) pour la mesure des structures hyperfines dans les sels paramagnétiques, et on mentionne quelques-unes des anomalies rencontrées. On rend compte brièvement des résultats obtenus dans cette voie par Halford, Hutchinson et Llewellyn (Chicago) qui ont fait des mesures sur des ions Nd^{3+} dans des cristaux de $LaCl_3$.

Abstract. — A general discussion will be given of the advantages of the ENDOR technique for measuring hyperfine structure in paramagnetic salts, together with some of the anomalies which may be encountered. A brief account will be given of the measurements of Halford, Hutchison and Llewellyn (Chicago) on the Nd^{3+} ion in $LaCl_3$ crystals by this method.

1. Introduction. — Avant l'introduction par Feher en 1956 de la technique de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR), la méthode de résonance paramagnétique a été utilisée pour la détermination des interactions quadrupolaires et des moments magnétiques nucléaires ; mais cette méthode était considérablement limitée. Ceci peut être illustré en prenant un Hamiltonien de spin dans un cas typique, le plus simple étant celui d'un ion avec un état fondamental électronique doublement dégénéré ($S = 1/2$) et d'un spin nucléaire I. Si, pour simplifier, nous nous limitons au cas où il y a une symétrie axiale, l'Hamiltonien de spin prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = \beta \left\{ g_z H_z S_z + g_x(H_x S_x + H_y S_y) \right\} \\ + A S_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) \qquad (1) \\ + P \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_I \beta H . I\end{aligned}$$

Dans cette équation A et B sont les valeurs principales de l'interaction magnétique hyperfine, P l'interaction quadrupolaire électrique, et le dernier terme représente l'interaction entre le moment magnétique nucléaire (exprimé ici en magnétons de Bohr) et le champ magnétique externe. Lorsque ce champ est appliqué parallèlement à l'axe de symétrie, les niveaux d'énergie peuvent s'écrire sous la forme simple suivante, donnée par l'équation (2)

$$\begin{aligned}W = - g_I \beta H m_F - \frac{1}{4} A + P \left\{ m_F^2 + \frac{1}{4} - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} \\ \pm \frac{1}{2} \Big\{ [\beta H (g_z + g_I) + (A - 2P) m_F]^2 \qquad (2) \\ + B^2 \Big[I(I+1) + \frac{1}{4} - m_F^2 \Big] \Big\}^{\frac{1}{2}}.\end{aligned}$$

Dans cette équation, m_F est la somme des projections des moments angulaires nucléaires et électroniques sur l'axe de symétrie. De fortes transitions entre ces niveaux d'énergie se produisent lorsqu'un champ magnétique oscillant est appliqué parallèlement à l'axe de symétrie (transition $\delta m_F = 0$) et lorsqu'il est appliqué normalement à l'axe (transition $\delta m_F = \pm 1$). Dans les champs forts, seules les dernières ont une intensité appréciable ; mais dans les champs faibles, les intensités des 2 séries de transitions sont comparables. Des mesures de ces transitions en champ faible peuvent donner la valeur du paramètre quadrupolaire P et celle de A et B ; cette technique a été appliquée par Bleaney, Scovil et Trenam (1954) à l'éthyl sulfate de néodyme dilué ; le résultat obtenu est que l'interaction quadrupolaire P pour les 2 isotopes impairs ^{143}Nd et ^{145}Nd ne dépasse pas environ 10^{-4} cm^{-1}, ce qui correspond à des moments quadrupolaires qui ne sont pas plus grands qu'un barn environ. La largeur de raie dans ces mesures était de 10 à 15 gauss, correspondant à 50 mc/s environ, et les mesures n'étaient pas suffisamment précises pour déterminer la grandeur de g_I. L'importance du terme $g_I \beta H$ même dans un champ de 1 000 gauss n'atteindrait que quelques dixièmes de mégacycles par seconde.

Dans les champs forts, il convient mieux d'exprimer les niveaux d'énergie sous une forme équivalente à celle obtenue par une théorie de perturbation du second ordre. Ce qui donne l'expression suivante pour l'énergie de l'état $| \pm \frac{1}{2}, m >$

$$\begin{aligned}W = \pm \frac{1}{2} g_z \beta H \pm \frac{1}{2} A m \\ \pm (B^2/4G) \left\{ I(I+1) - m^2 \right\} - m B^2/4G \qquad (3) \\ + P \left\{ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} - g_I \beta H m.\end{aligned}$$

Dans cette équation, m est le nombre quantique magnétique nucléaire, et $G = g_z \beta H$. Dans les champs forts, les seules transitions permises avec

une intensité appréciable sont du type $|\frac{1}{2}, m> \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}, m>$, ce qui exige le quantum

$$h\nu = g_z \beta H + Am + (B^2/2G) \{ I(I+1) - m^2 \} \quad (4)$$

On verra à partir de l'équation (4) que l'énergie des transitions permises en champ fort est indépendante de la grandeur de l'interaction quadrupolaire et du terme en g_I, de sorte qu'aucune de ces quantités ne peut être déterminée à partir de mesures faites avec le champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie. Lorsqu'un champ magnétique fort est appliqué en faisant un angle avec l'axe de symétrie, la situation est modifiée si l'interaction quadrupolaire P est comparable à B. Il y a alors d'autres transitions que celles pour lesquelles $\delta m = 0$ et de ces transitions, il est possible de déduire la grandeur de P. Ceci a été fait dans le cas du cuivre, de l'erbium et de l'uranium.

La situation est complètement changée par l'utilisation de la technique ENDOR qui permet d'observer des transitions du type

$$|\pm\frac{1}{2}, m> \longleftrightarrow |\pm\frac{1}{2}, m-1>.$$

Ces transitions requièrent un quantum d'énergie donné par l'équation (5) :

$$h\nu = \frac{1}{2}A - (2m-1)B^2/4G \pm P(2m-1) \mp g_I \beta H \quad (5)$$

et peuvent être détectées en observant les transitions électroniques $|\frac{1}{2}, m> \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}, m>$ lorsque le système est illuminé simultanément avec des photons de fréquence satisfaisant à l'équation (5). L'observation de la même raie de résonance électronique rend aussi possible de détecter l'influence des photons correspondant aux transitions $|\pm\frac{1}{2}, m> \longleftrightarrow |\pm\frac{1}{2}, m+1>$, photons qui exigent l'énergie suivante

$$h\nu = \frac{1}{2}A - (2m+1)B^2/4G \pm P(2m+1) \mp g_I \beta H. \quad (6)$$

Il est clair que la différence entre les énergies des 2 photons de l'équation (5) donne la valeur de la quantité $P(2m-1) - g_I \beta H$, tandis que la différence entre les énergies des 2 photons de l'équation (6) donne $P(2m+1) - g_I \beta H$. L'observation d'un certain nombre de ces transitions aux différentes valeurs de m donne la valeur de P et g_I. En même temps, l'on obtient des valeurs précises des quantités A, B, la valeur du dénominateur $G = g_z \beta H$ étant déterminée à partir de la fréquence de la transition électronique. De telles transitions ont été observées par Halford, Hutchison et Llewellyn (1958) pour les ions Nd^{+++}.

En raison de la petitesse des quantités P et g_I, l'observation de ces transitions ne conduit pas à des valeurs précises à moins que la largeur effective de raie ne puisse être considérablement réduite. Dans de tels cristaux dilués à basse température, la largeur de raie est due en fait aux champs aléatoires des moments magnétiques nucléaires voisins qui contribuent en quelque sorte à donner une inhomogénéité au champ magnétique. Lorsque la résonance électronique est observée, cette inhomogénéité est équivalente à une incertitude sur le quantum d'énergie donnée par la relation

$$d(h\nu) = \beta g_z (dH). \quad (7)$$

Lorsque les raies de résonance nucléaire sont observées par la technique ENDOR, cette incertitude sur le quantum d'énergie est donnée par la relation

$$d(h\nu) = \{ -mB^2/(2g_z \beta H^2) \mp g_I \beta \} (dH). \quad (8)$$

Dans les sels de néodyme mentionnés plus haut, B est de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1}, et si la raie de résonance électronique est observée à la fréquence de 10 000 mc/s, alors pour une valeur de dH de 10 gauss, l'incertitude sur le quantum de résonance nucléaire sera d'environ 0,1 mc/s. Cette valeur est considérablement plus grande que celle due au second terme $g_I \beta$ dans l'équation (8) et est en bon accord avec la largeur de raie observée par Halford, Hutchinson et Llewellyn.

2. Corrections à apporter à l'hamiltonien de spin. — Avec des largeurs de raie de l'ordre de 0,1 mc/s, les fréquences des raies de résonance nucléaire peuvent être mesurées à 10 kc/s environ. Une telle précision rend nécessaire un calcul exact des valeurs des niveaux d'énergie données par l'équation (2), et si le champ magnétique externe est appliqué perpendiculairement à l'axe de symétrie, le calcul de perturbation doit être mené jusqu'à un ordre très élevé. En plus, il y a d'autres termes correctifs à considérer et qui résultent du fait qu'il peut y avoir des niveaux hyperfins voisins. De telles corrections sont discutées dans une note de Baker et Bleaney (1958). Dans le cas particulier de l'ion Eu^{+++}, qui a un état fondamental électronique singulet, des corrections semblables ont été mises en évidence par Elliott (1957) en résonance magnétique nucléaire.

On peut écrire avec une bonne approximation l'énergie Zeeman suivant la forme $\Lambda\beta H . J$, où Λ est le facteur g de Landé dans la notation d'Elliott et Stevens (1953) et l'énergie magnétique hyperfine suivant la forme $aJ . I$. Alors, si φ_i est l'état fondamental et φ_j un état excité, l'énergie de l'état fondamental est modifiée par le facteur

$$2 \Lambda\beta\, a H_k I_k \sum_j \frac{< \varphi_j | J_k | \varphi_i >^2}{W_i - W_j} \quad (9)$$

où $k = x, y$, ou z, et où le facteur 2 provient du fait qu'il y a 2 termes semblables résultant de l'échange de $\Lambda\beta H_k J_k$ et $aJ_k I_k$. L'équation (9) est de la même forme que le dernier terme de l'Hamiltonien de spin I et peut y être englobée en écrivant le dernier terme

$$(g'_I)_k = g_I - 2a\Lambda \sum_j \frac{< \varphi_i|J_k|\varphi_i >^2}{W_i - W_j}. \qquad (10)$$

Un deuxième effet résulte de l'interaction hyperfine seule, dont l'effet sur l'énergie de l'état fondamental est

$$\sum_j \frac{< \varphi_j|aI.J|\varphi_i >^2}{W_i - W_j}. \qquad (11)$$

Ici le terme en $J_z I_z$ donne une énergie proportionnelle à m^2, et contribue alors à une interaction « pseudo-quadrupolaire ». Les termes

$$J_x I_x + J_y I_y = \frac{1}{2}(J_+ I_- + J_- I_+)$$

produisent un effet plus compliqué. Si l'état fondamental est un doublet dont les 2 niveaux contiennent les états $| \pm J_z >$, alors les éléments de matrice entre les niveaux $| \pm (J_z \pm 1) >$ déplacent les niveaux fondamentaux de quantités proportionnelles à $I(I+1) - m^2 \mp m$. Le dernier terme, linéaire en m, produit un effet semblable à celui du terme $AS_z I_z$ dans l'Hamiltonien de spin I tandis que le terme proportionnel à m^2 fournit l'interaction « pseudo-quadrupolaire ». Du fait que chacun de ces deux termes est proportionnel à a^2, le premier peut produire l'anomalie suivante : le rapport des valeurs apparentes de A pour 2 isotopes du même élément ne sera pas égal au rapport de leur moment magnétique.

En général, on peut s'attendre à ce que ces effets soient plus importants dans la seconde moitié du groupe des lanthanides car, les électrons $4f$ y étant plus proches du noyau, les intervalles hyperfins sont plus grands et les intervalles dus au champ cristallin plus petits. Il ressort cependant que, même pour le néodyme ces corrections sont du même ordre de grandeur que les quantités g_N et P que l'on se propose de déterminer expérimentalement.

3. **Mesures sur Nd^{+++} dans $LaCl^3$.** — La technique ENDOR a été appliquée par Halford, Hutchison et Llewellyn (1958) pour étudier la structure de l'ion Nd^{+++} dans les cristaux de trichlorure de lanthane. Dans cette substance, le champ cristallin a la symétrie senaire par rapport à l'axe principal du cristal (l'axe des z), et dédouble l'état $^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{+++}, $4f^3$ en un certain nombre de doublets. Le doublet fondamental est caractérisé par les états $0{,}939 | \pm 7/2 > - 0{,}344 | \mp \frac{5}{2} >$. Les doublets excités sont plus élevés en énergie par une quantité de l'ordre de 100 à 200 cm^{-1} et sont formés par un mélange orthogonal $| \pm 7/2, \mp 5/2 >$, deux mélanges orthogonaux de $| \pm 9/2, \mp 3/2 >$ et le doublet pur $| \pm 1/2 >$. Les mesures donnent les valeurs suivantes pour les paramètres des valeurs fondamentales

$$g_z = 3{,}996$$
$$|A| = 0{,}0264 \text{ cm}^{-1}$$
$$|B| = 0{,}01034 \text{ cm}^{-1}$$
$$(g'_I)_z = -0{,}345 \pm 0.006 \text{ (magnétons nucléaires)}$$
$$(g'_I)_{x,y} = -0{,}504 \pm 0.02 \text{ (magnétons nucléaires)}$$
$$P' = -1{,}27 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Dans ce tableau, les valeurs de g_z et A sont mesurées par une expérience directe de résonance paramagnétique ; les autres données proviennent d'expériences ENDOR. Toutes les données hyperfines sont relatives à l'isotope 145 pour lequel les fréquences de résonance nucléaire tombent dans un intervalle plus adéquat que pour ^{143}Nd et ont été mesurées en premier.

La valeur de g'_I est anisotrope car le deuxième terme de l'équation (10) dépend de l'axe suivant lequel le champ externe est appliqué. Pour l'axe des z, il y a un seul terme qui contribue; il provient des éléments de matrice entre le doublet fondamental et le mélange orthogonal de $| \pm 7/2, \mp 5/2 >$. Pour la direction perpendiculaire (axes x, y) il y a des éléments de matrice entre l'état fondamental, cet état et les deux mélanges orthogonaux de $| \pm 9/2, \mp 3/2 >$. Ces éléments de matrice ont des valeurs différentes de celles de l'axe z et, de plus, plusieurs des dénominateurs d'énergie sont différents. Il est clair qu'un progrès ultérieur dans la détermination de la valeur de g_I dépend de la connaissance de ces dénominateurs d'énergie. Heureusement des mesures non publiées de Dieke sur le spectre optique de cette substance à très basse température fournissent des valeurs sûres pour les dédoublements dus au champ cristallin. Ainsi on connaît les dénominateurs d'énergie dans les équations (9) et (10) et de la théorie du champ cristallin l'on peut déduire les éléments de matrice. Ainsi il est possible d'obtenir des valeurs cohérentes pour g_I à partir des 2 valeurs de g'_I parallèle et perpendiculaire à l'axe cristallin ; en plus, on obtient la valeur de $< r^{-3} >$ qui est l'inconnue restant dans l'expression du paramètre d'énergie hyperfine a. Ces calculs donnent $g_I = -0{,}17$, et $< r^{-3} > = 40 \pm 2A^{-3}$. La seconde valeur est en bon accord avec l'estimation précédente de $42 \pm 2A^{-3}$ (Bleaney 1955). A partir des premières expériences de résonance paramagnétique on détermine avec précision le rapport des moments magnétiques nucléaires : $\mu(143)/\mu(145) = 1{,}608$; et de là on obtient la valeur g_I (143) $= (-)$ 0,27.

La valeur de P' donnée plus haut est très petite et renferme une correction appréciable provenant des termes de l'équation (11). Ces termes sont des deux signes et se détruisent en partie, mais la contribution restante pour P' est approximativement $+ 0{,}3\ 10^{-6}$ cm^{-1}, ce qui est à peu près égal à l'erreur expérimentale estimée sur P'. Après avoir tenu compte de cette correction, l'on obtient comme valeur de P (interaction quadrupolaire réelle) : $(- 1{,}6 \pm 0{,}3)\ 10^{-6}$ cm^{-1}. Ceci correspond à un très petit moment quadrupolaire de l'ordre de $Q = + 0{,}014$ barns.

RÉFÉRENCES

[1] Baker (J. M.) et Bleaney (B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A **245**, 156.
[2] Bleaney (B.), Scovil (H. E. D.) et Trenam (R. S.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **223**, 15.
[3] Bleaney 1955, *Proc. Phys. Soc.*, A **68**, 937.
[4] R. J. Elliott, 1957, *Proc. Phys. Soc.* B **70**, 119.
[5] Elliott (R. J.) et Stevens (K. W. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **218**, 553.
[6] Feher (G.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 834.
[7] Halford (D.), Hutchison (C. A.) et Llewellyn (P. M.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 284.

DISCUSSION

M. Abragam. — Pourrait-on s'attendre à des corrections du même ordre pour les valeurs du moment nucléaire dans d'autres sels paramagnétiques ?

B. Bleaney. — Oui, naturellement, si les états excités sont suffisamment proches comme, par exemple, dans le holmium ; voir Baker and Bleaney 1958.

M. Nierenberg. — Le professeur Bleaney voudrait-il dire quelques mots de l'interprétation de ses résultats du point de vue de la théorie de la structure du rayon, en particulier au sujet de la petitesse du moment quadrupolaire dans cette région de la table périodique ?

B. Bleaney. — La petitesse du moment quadrupolaire est certainement un fait étonnant à première vue, mais je ne suis pas capable de pousser les calculs théoriques assez loin.

M. Javan. — Si la puissance est très grande au moment de la résonance électronique, ne devrait-on pas s'attendre à une forme de raie plus compliquée pour le signal de double résonance ? Avez-vous observé un tel effet ?

B. Bleaney. — La puissance n'est pas assez grande pour le voir. Peut-être cela pourrait-il se produire sur des raies plus étroites dans les expériences du Dr Feher.

M. Javan. — Quelle est la structure qui détermine la forme de la raie dans l'une de vos projections ?

B. Bleaney. — Chaque raie était observée à champ fixe et à fréquence fixe de résonance électronique, pendant que le signal de résonance nucléaire était modulé en fréquence. La structure à laquelle M. Javan avait fait allusion est compliquée, parce que la fréquence de la modulation de fréquence (500 kHz) était plus grande que la largeur de raie ($\sim$ 100 kHz) ; quand cette fréquence est assez affaiblie ($\sim$ 800 Hz), la structure est simple, et correspond à la dérivée de la courbe d'absorption.

Note ajoutée à la correction. — Je suis reconnaissant à M. le Professeur C. D. Jeffries pour la remarque que l'équation [8] ne donne pas la vraie largeur de la raie nucléaire, mais donne la variation de la fréquence de résonance nucléaire qu'on peut observer pendant que la fréquence de résonance électronique passe d'un côté de la raie électronique à l'autre.

APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DE DOUBLE RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE (ENDOR) AUX DONNEURS DANS LE SILICIUM

par G. FEHER.

Bell Telephone Laboratories Incorporated, Murray Hill (New-Jersey).

Résumé. — La technique de résonance ENDOR (résonance double électronique et nucléaire) a été appliquée au silicium dopé avec P, Sb et As. La méthode permet d'étudier l'interaction hyperfine de l'électron de l'élément donneur avec les noyaux ^{29}Si situés aux différents sites du réseau. On peut ainsi déterminer la part isotrope et la part anisotrope de cette interaction. En comparant les résultats expérimentaux avec la fonction d'onde théorique de Kohn et Luttinger on obtient, pour le minimum de la bande de conduction dans le silicium la valeur $k_0/k_{max} = 0,85 \pm 0,03$. On discute quelques aspects généraux de raies élargies d'une façon inhomogène.

Abstract. — The Electron Nuclear Double Resonance technique was applied to P, Sb, and As doped silicon. The method enables one to determine the hf interaction of the donor electron with the ^{29}Si nuclei at different lattice points. Both the isotropic and anisotropic hyperfine interactions were determined. By comparing the experimental results with the theoretical wave function of Kohn and Luttinger one obtains, for the value of the conduction band minimum in silicon, $k_0/k_{max} = 0.85 \pm 0.03$. Some general aspects of inhomogeneously broadened lines will be discussed.

Introduction. — Il est bien connu que les populations de deux niveaux Zeeman peuvent être rendues égales en induisant entre ces niveaux des transitions suffisamment fréquentes. A ce phénomène appelé saturation correspond une diminution de l'absorption relative de la puissance produite par un champ oscillant externe ayant une fréquence de microondes (ou radio). Le taux de saturation peut être changé en induisant des transitions appropriées à une deuxième fréquence qui changent la population de l'un des niveaux. Il en résulte un changement détectable dans l'absorption de puissance à la première fréquence. Dans le système que nous allons discuter le signal de microondes (1) ainsi modulé correspond à une transition électronique et la deuxième fréquence que l'on introduit est celle d'une transition nucléaire dans le champ hyperfin de l'électron.

Dans de telles expériences de double résonance électronique et nucléaire [1] (ENDOR) on peut changer le paramètre de saturation d'une façon transitoire si le temps de relaxation électronique spin-réseau est suffisamment long comme c'est le cas par exemple dans le travail présent sur les donneurs dans le silicium. Cependant, des changements appréciables dans l'absorption des microondes lorsque les transitions nucléaires sont induites, ne sont possibles en régime permanent que si des processus de relaxation spécifiques sont présents. Il semble que ce soit le cas des centres F dans K Cl [2] où il est probable que l'on a affaire à un processus de relaxation qui comporte un flip simultané électron-noyau.

Application de la méthode aux donneurs dans le silicium. — La méthode ENDOR peut être appliquée avec succès aux centres paramagnétiques dont la largeur de raie de résonance électronique est due au couplage hyperfin avec les noyaux de la matrice cristalline. Une caractéristique d'un tel élargissement « inhomogène » [3] de la raie est la possibilité d'en saturer une partie sans affecter le reste. Cette propriété rend possible l'observation d'interactions hyperfines qui sont plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que les largeurs habituelles des raies de résonances électroniques. Dans cet exposé je voudrais donner un compte rendu des mesures d'interactions des électrons, appartenant à des donneurs dans le silicium, avec des spins nucléaires de ^{29}Si (abondance 5 %). Ces mesures fournissent une valeur pour le carré de la fonction d'onde électronique à différents sites du réseau, valeur qui sera comparée avec la théorie de Kohn et Luttinger [4].

Les donneurs dans le silicium sont obtenus en substituant à un silicium un atome impureté qui a 5 électrons de valence. Quatre d'entre eux forment des liens covalents avec les atomes de silicium plus proches voisins et sont sans intérêt pour nous. Nous ne nous occuperons que du cinquième électron qui est lié au donneur à des températures suffisamment basses et donne lieu à une raie de résonance paramagnétique [5]. Le diagramme des niveaux d'énergie d'un tel électron dans un champ magnétique, lié à un donneur avec un spin nu-

(1) On pourrait naturellement aussi utiliser deux champs de radiofréquences si l'on a affaire à deux transitions nucléaires ; il est possible par exemple, de résoudre par une telle méthode des interactions quadrupolaires inférieures à la largeur de raie.

cléaire $I = \frac{1}{2}$ (phosphore) est donné dans la figure 1. L'écart principal $h\nu_e$ est dû au spin électronique

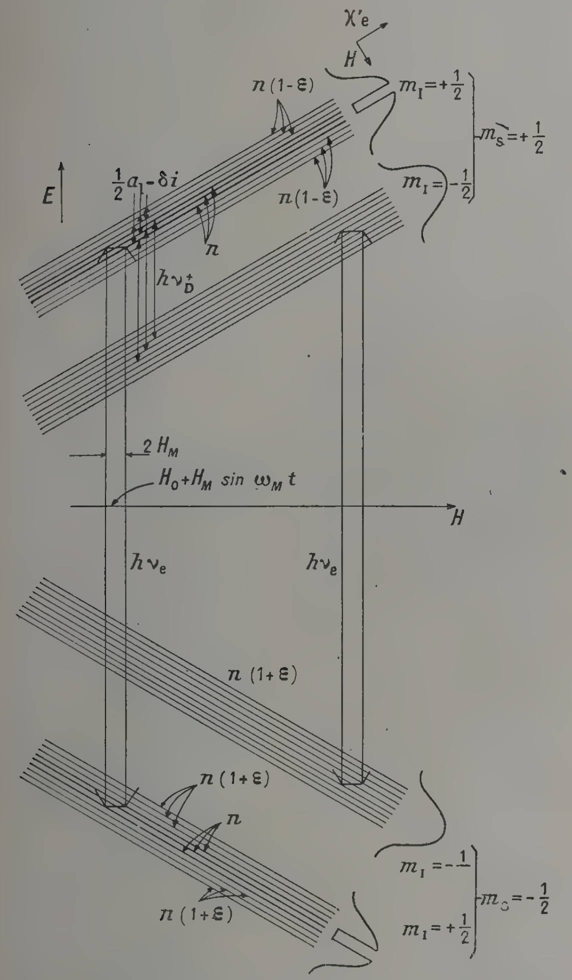


FIG. 1. — Représentation schématique du diagramme des niveaux d'énergie d'un électron donneur dans le silicium dopé au phosphore. Nous supposons pour simplifier que le champ de microondes sature complètement une partie de la ligne $m_I = +1/2$. Dans la technique ENDOR une désaturation partielle (c'est-à-dire un accroissement du signal) est observée lorsque les transitions « a_{l-Si} » ou « a_D » sont induites. En haut à gauche de la fig., au lieu de $\frac{1}{2}a_1 - \delta i$, lire $\frac{1}{2}a_1 \rightarrow Si$. En bas à droite (à gauche du crochet) au lieu de $m_1 = -1$ lire $m_1 = -\frac{1}{2}$.

dans un champ magnétique externe et se produit à une fréquence de microondes. L'écart suivant, plus petit, $h\nu_D$ dû à l'interaction hyperfine avec le donneur, est de l'ordre de dizaines de Mc/s et peut encore être résolu par les méthodes ordinaires de la résonance paramagnétique. L'interaction hyperfine avec les ^{29}Si s'étend depuis quelques Mc/s jusqu'à pratiquement zéro pour ceux des ^{29}Si qui sont très éloignés du donneur et n'interagissent donc pas avec le spin électronique. Dans la figure 1 ces interactions sont représentées pour des raisons de simplicité comme des niveaux discrets bien qu'en pratique la largeur de chaque niveau soit supérieure à la distance qui les sépare. Dans une expérience de résonance électronique ordinaire ces niveaux ne sont donc pas résolus et constituent la cause de la largeur de raie observée.

La figure 1 illustre aussi d'une façon schématique la méthode utilisée dans une expérience de double résonance. Le champ magnétique est centré sur la ligne $m_I = +\frac{1}{2}$ et modulé par la quantité $H_M \cos \omega_M t$; la fréquence de modulation était dans nos expériences de 100 cps. On applique alors le champ de microondes et la ligne est saturée. Dans la figure 1 cette situation est indiquée en faisant la population des deux états électroniques supérieur et inférieur égale à n ce qui correspond à la saturation complète. Ici n est le nombre total de donneurs divisé par le nombre de niveaux indiqués. Les autres niveaux ne sont pas perturbés et leurs populations relatives sont données par les facteurs de Boltzmann électroniques $\varepsilon \approx \mu_e H/kT$. Si l'on modifie alors la fréquence radio, la population de l'un des niveaux électroniques représentés sera changée toute les fois que la condition de résonance sera satisfaite pour un noyau ^{29}Si particulier. Ce changement de populations se manifestera par un changement dans le signal de résonance *électronique* et sera enregistré en même temps que la fréquence nucléaire pour laquelle il se produit.

Dans la figure 2 on montre les résultats expérimentaux dans du silicium dopé au phosphore (5×10^{16} P/cm^3, $T = 1{,}2$ °K $\nu_e \approx 9\,000$ Mc/s) le champ magnétique étant dirigé suivant les différentes directions cristallines. Le centre de gravité des lignes individuelles (numérotées dans la figure A, B, C, D) est indépendant de l'orientation du champ magnétique constant et se produit à une fréquence ν_{l-Si} donnée par

$$h\nu_{l-Si} = -\frac{\mu_{Si}}{I_{Si}} H \pm \frac{8\pi}{3}\frac{\mu_{Si}}{I_{Si}} \mu_e |\Psi(r_l)|^2 \qquad (1)$$

où le premier terme représente la fréquence de Larmor non perturbée des ^{29}Si et où le second terme résulte du terme de contact de l'interactiou hyperfine de l'électron du donneur avec le noyau de ^{29}Si placé au $l^{\text{ème}}$ site cristallin. La structure additionnelle des raies (voir *fig.* 2) a été étudiée en détail [6] en fonction de l'angle entre le champ magnétique et les axes cristallins.

Avant toute comparaison entre théorie et expérience il est nécessaire d'assigner chacune des lignes ENDOR à un site particulier du réseau de silicium. Ce n'est pas là une tâche triviale car les

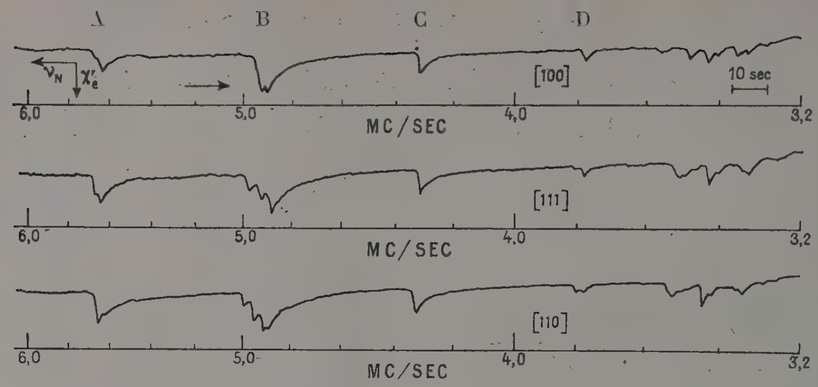


FIG. 2. — Signal d'ENDOR obtenu dans le silicium dopé au phosphore. ($\rho = 0{,}18$ Ω-cm $\approx 5 \times 10^{16}$ P/cm³, $T = 1{,}2$ °K, $\nu_e \approx 9\,000$ Mc/s, $H_0 = 3\,206{,}2$ Φ.) Les raies représentent les interactions hyperfines de l'électron donneur avec les noyaux de ^{29}Si à différents sites cristallins. Noter le changement de structure de ces lignes lorsque la direction du champ magnétique varie.

interactions hyperfines avec les ^{29}Si ne décroissent pas d'une façon monotone lorsqu'on s'éloigne du noyau donneur. Pour comprendre ce point nous décrivons brièvement les résultats de la théorie des donneurs peu profonds [4].

Kohn et Luttinger montrent que la fonction d'onde d'un donneur dans l'état fondamental peut être représentée par une combinaison linéaire de six fonctions d'ondes qui correspondent aux six minima de la bande de condution minima, qui pour le silicium se trouvent dans les directions [100]. Cependant la position du minimum $k_0/k_{\max}$ de la bande de conduction n'est pas connue. Les fonctions d'onde ont la forme

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=l}^{N} F^j(r)\, u^j(r)\, e^{ik_0{}^j r} \qquad (2)$$

où N est le nombre de minima équivalent, $u^j(r)\, e^{ik_0{}^j r}$ est l'onde de Bloch au minimum j et $F^j(r)$ est une fonction enveloppe hydrogénoïde obtenue en résolvant une équation de Schrödinger qui comporte une masse effective obtenue à partir de la valeur expérimentale de l'énergie de liaison du donneur. A partir de l'équation (2) nous voyons qu'à l'emplacement du donneur les six fonctions d'onde s'ajoutent et $|\Psi(0)|^2$ aura une valeur appréciable. Cependant lorsque r croît les termes $e^{ik_0{}^j r}$ produiront des interférences entre les six fonctions d'ondes. Puisque les effets d'interférences dépendent de la position du minimum de la bande de conduction la comparaison avec la théorie des résultats d'une expérience ENDOR devrait donner une valeur de k_0. Comme on l'a déjà dit, la difficulté de cette comparaison réside dans le fait que par suite des effets d'interférences la valeur de $|\Psi(r_l)|^2$ à l'emplacement du $l^{\text{ème}}$ silicium ne décroît pas d'une façon monotone lorsque r_l croît.

Si nous n'avions à notre disposition que la partie isotrope de l'interaction hyperfine la corrélation entre les lignes observées et l'interaction avec uu silicium placé à un site r_l déterminé serait pratiquement impossible. Heureusement deux critères supplémentaires facilitent l'identification. L'un est l'amplitude relative d'une ligne ENDOR qui doit être consistante avec le nombre de sites cristallins occupés et l'autre est la structure additionnelle de chaque ligne. De la variation angulaire de cette structure on peut déduire la symétrie du site cristallin considéré par rapport au centre d'impuretés.

Les détails [6] du processus d'identification sont assez longs et ne seront pas reproduits ici. Les résultats obtenus pour le silicium dopé au phosphore sont donnés dans la table ci-dessous :

TABLE

INTERACTIONS HYPERFINES DANS LE SILICIUM DOPÉ AU PHOSPHORE

SITE CRISTALLIN	INTERACTION HFS EXP 1/2 $a_{l\text{Si}}$ EN MC/S	INTERACTION HF PRÉDITE PAR LA THÉORIE DE KOHN ET LYTTINGER EN PRENANT $k_0/k_{\max} = 0{,}85$
400	3,0	4,0
440	2,3	1,6
333	1,6	1,2
555	1,1	1,1

Le numérotage des sites cristallins est tel qu'une unité correspond à la distance entre plus proches voisins et les axes sont choisis le long des directions [100]. Il faut noter que k_0/k_{max} est utilisé dans la théorie de Kohn et Luttinger comme un paramètre ajustable. La valeur 0,85 correspond à l'accord optimum pour toutes les interactions hyperfines résolues, les impuretés étant l'antimoine le phosphore et l'arsenic. Aucune des interactions hyperfines étudiées expérimentalement ne s'écarte de plus de 50 % des prévisions théoriques. Les écarts les plus importants ont été trouvés pour les impuretés d'arsenic qui sont les donneurs les plus fortement liés (c'est-à-dire ayant la plus grande énergie d'ionisation) et pour les silicium les plus voisins du donneur. Il n'y a là rien de surprenant car c'est dans ces deux cas que l'approximation de masse effective utilisée par Kohn et Luttinger est le moins valable. Cependant leur théorie ne semble pas prédire correctement la valeur de l'interaction anisotrope dont la valeur est quelques pour cent de la partie isotrope. Une discussion plus détaillée de ce travail est en préparation. Dans toute la discussion précédente nous avions supposé une totale absence de diffusion de spin (c'est-à-dire une ligne dont l'élargissement était complètement inhomogène). Néanmoins, on trouve que si une partie de la raie de résonance électronique est saturée une saturation transversale est transmise à d'autres parties de la ligne qui sont séparées de la partie saturée par l'intervalle de fréquence donné par l'équation (1). Ce processus de diffusion de spin « discret » comporte le retournement de noyaux de ^{29}Si (dont les fréquences de Larmor sont données par l'équation (1)) et il est capable de saturer la ligne entière.

On notera que la figure 2 représente seulement une partie du spectre de double résonance. En plus de l'interaction hyperfine avec le donneur on observe également un signal à une fréquence qui dépend de l'intensité du champ magnétique d'hyperfréquence. Ce phénomène est semblable à la « saturation rotatoire », discutée par A. G. Redfield [7] dans les expériences de résonance nucléaire.

En conclusion je voudrais remercier les Docteurs P. W. Anderson et W. Kohn pour de nombreuses et utiles discussions ainsi que Monsieur E. A. Gere pour son aide expérimentale.

RÉFÉRENCES

[1] Feher (G.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 834.
[2] Feher (G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1122.
[3] Portis (A. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
[4] Kohn (W.) et Luttinger (J. M.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1721 ; 1955, **98**, 915.
[5] Flechter (R. C.), Yager (W. A.), Pearson (G. L.), Holden (A. N.) et Merritt (F. R.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1392.
[6] Feher (G.) (à paraître).
[7] Redfield (A. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1787.

DISCUSSION

M. Abragam. — Quel est le rapport du couplage anisotrope des donneurs avec ^{29}Si au couplage scalaire ?

G. Feher. — Il varie avec la distance. En général inférieur à $\frac{1}{10}$.

M. Dehmelt. — Voudriez-vous expliciter les termes : contribution contact et contribution d'une fonction d'onde p.

G. Feher. — Par le terme de contact je veux parler de l'interaction isotrope habituelle type Fermi Segré, qui provient des termes en II de l'Hamiltonien. De plus on peut avoir une interaction dipole-dipole entre les électrons et le noyau ^{29}Si. Si la fonction d'onde électronique est une fonction d'onde p il en résulte une interaction anisotrope.

M. Schneider. — Peut-on mettre en évidence dans le spectre de double résonance l'effet d'imperfections telles que des dislocations ?

G. Feher. — L'effet des dislocations n'a pas encore été étudié. Toutefois on a observé l'effet de la présence d'autres impuretés.

Si on introduit moins de 1 % de Ge dans Si, les raies de double résonance sont élargies d'un ordre de grandeur. Également l'introduction d'accepteurs provoque un signal à la fréquence de Larmor du noyau accepteur. Il est dû à ceux des noyaux accepteurs qui ne sont que très faiblement couplés aux électrons du donneur.

M. Solomon. — Si l'on reste sur la raie électronique assez longtemps est-ce que l'on finit par saturer toute la raie ?

G. Feher. — Oui, au bout de quelques minutes.

M. Wolf. — Quel est le rayon de l'orbite électronique dans le silicium dopé au Phosphore ?

G. Feher. — Le rayon intervient dans la fonction enveloppe $F(r)$. Suivant Kohn ce n'est pas une fonction isotrope de sorte que le terme rayon ne convient pas exactement. Toutefois l'ordre de grandeur d'un rayon moyen est d'environ 20 Å.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE DOUBLE DANS LES CRISTAUX DE FLUORURE DE LITHIUM

E. E. SCHNEIDER et K. THOMPSON
King's College. Université de Durham, Newcastle upon Tyne, Angleterre.

Résumé. — On donne une théorie succinte de l'effet sur la résonance d'une espèce nucléaire A dans un solide, de l'irradiation simultanée avec un champ de radiofréquence intense à la fréquence ω_B d'une autre espèce nucléaire B, présente dans l'échantillon avec une abondance comparable.

L'application en est faite à un cristal de LiF. Le dispositif expérimental de double irradiation est décrit et des résultats sont donnés. L'effet de l'irradiation de B sur la largeur de raie de A est beaucoup plus faible et celui sur le temps de relaxation spin-réseau T_1^A de A beaucoup plus fort, que ne le prédit la théorie simplifiée.

Pour T_1^A un rapprochement est fait avec des expériences analogues de Sorokin et Bloembergen sur CsBr.

Abstract. — A simple theory is given for the effects on the resonance of a nuclear species A, in a solid sample, of a simultaneous irradiation by a strong r-f field at a frequency ω_B of another nuclear species B present in the sample in comparable abundance.

This is applied to a single crystal of LiF. The experimental set up for double irradiation is described and results are given. The effect of irradiation of B on the line width of A is much smaller, and that on the spin lattice relaxation time T_1^A much larger, than predicted by the previous theory.

For T_1^A a relationship is suggested between these experiments and those of Sorokin and Bloembergen on CsBr.

Méthode générale. — La résonance nucléaire double, telle qu'elle a été introduite par Bloch et ses collaborateurs [1] est applicable à des solides contenant au moins deux espèces nucléaires différentes A et B en abondance comparable. Les paramètres de la résonance des noyaux A sont observés pendant que les noyaux B sont saturés par un champ de radiofréquence intense à leur propre fréquence de résonance. Pour comprendre les effets compliqués qui résultent de cette irradiation simultanée, les processus de résonance et de relaxation dans les deux espèces nucléaires, doivent être considérés en détail.

Noyaux A. — Le temps de relaxation transversal ou temps de mémoire de phase T_2^A qui détermine la largeur de la résonance ($w^A = 2/\gamma T_2^A$) est donné par (voir [2]) :

$$(1/T_2^A)^2 = \mathrm{Loc_{BA}} + \mathrm{Loc_{AA}} + \mathrm{Fl_{AA}} + \mathrm{Lr}$$

$\mathrm{Loc_{BA}}$ et $\mathrm{Loc_{AA}}$ sont les contributions dues aux champs locaux produits à l'emplacement du noyau résonnant A par les noyaux voisins B et A respectivement. $\mathrm{Fl_{AA}}$ rend compte du flip mutuel des noyaux A, qui dans un modèle classique est équivalent à un effet de résonance produit à l'un des noyaux par le champ oscillant qui résulte de la précession de Larmor de l'autre. Lr, en général égal à $(1/T_1^A)^2$ et petit par rapport aux autres termes, tient compte de l'effet de la relaxation spin réseau sur la décroissance de l'aimantation transversale. D'après la théorie, bien vérifiée par l'expérience, de diffusion de spin [3] due à Bloembergen, le temps de relaxation longitudinal, ou spin-réseau, T_1^A peut être représenté par :

$$1/T_1^A = D_{AA}\, E_A$$

D_{AA} est la constante de diffusion de spin qui détermine la propagation de l'onde de spin à partir du noyau résonnant A vers une impureté paramagnétique. E_A décrit l'efficacité du processus de relaxation spin-réseau entre le spin électronique de l'impureté et un noyau A adjacent. Cette efficacité dépend du moment magnétique de A, de la concentration et du couplage spin-réseau électronique de l'impureté, de sorte qu'elle n'intervient pas directement dans nos considérations. Au contraire la constante D_{AA} est intimement liée au phénomène de relaxation transverse puisque l'onde de spin se propage par des flips de spin mutuels entre noyaux A distribués au hasard. Ainsi D_{AA} est proportionnel à la probabilité de flips ou en langage classique à l'intensité et à l'étroitesse de la résonance mutuelle basée sur les champs locaux des deux noyaux considérés. C'est pourquoi D_{AA} est proportionnel à $(\mathrm{Loc_{BA}} + \mathrm{Loc_{AA}})^{-1/2}$ (dans des spécimens contenant une seule espèce nucléaire $D \sim T_2$ puisque $\mathrm{Fl_{AA}} \sim \mathrm{Loc_{AA}}$ [4]).

Noyaux B. — L'état des noyaux saturés B pourrait être décrit par les populations d'équilibre des niveaux magnétiques en présence du champ de

radiofréquence saturant $\mathbf{B}_1^B$ ou encore par la grandeur et la direction de l'aimantation macroscopique en fonction du facteur de saturation $1 + \omega_1^2 T_1^B T_2^B$ ($\omega_1 = \gamma \mathbf{B}_1^B$) [5]. Néanmoins pour les effets qui nous intéressent ici il est préférable de considérer la probabilité de renversement (flip) par durée de temps T pour les spins individuels soumis à l'action de $\mathbf{B}_1$. Cette probabilité est donnée par la formule de Rabi-Majorana [6]

$$P = \sin^2 \pi \nu_0 T \mathbf{B}_1/\mathbf{B}_0 = \sin^2 \omega_1 T/2.$$

Hors de la résonance P décroît rapidement ; la largeur à mi-hauteur est $\nu_B \approx 1/T$.

Les effets de la résonance double. — Le renversement rapide des noyaux saturés B qui se produit pour des $\mathbf{B}_1^B$ suffisamment intenses durant le temps de mémoire de phase des noyaux A a pour conséquence une réduction en moyenne du champ effectif local produit par les noyaux B et donc une réduction de Loc_{BA}. L'effet net de l'irradiation double est donc un *accroissement* du temps de relaxation transversal jusqu'à une valeur

$$T_2^A = \eta_2 (\mathbf{B}_1^B) (T_2^A)_0$$

et une *décroissance* du temps de relaxation longitudinal jusqu'à une valeur

$$T_1^A = (T_1^A)_0/\eta_1 (\mathbf{B}_1^B).$$

Dans le cas limite de très forte saturation ($\mathbf{B}_1^B \rightarrow \infty$), Loc_{BA} s'annule de sorte que sur la base de la théorie naïve ci-dessus, nous obtenons pour les valeurs limites des facteurs de double résonance η_2 et η_1

$$\eta_2(\infty) = (1 - (\mathrm{Loc}_{BA})_0 (T_2^A)_0^2)^{-1/2}$$

$$\eta_1(\infty) = (1 + (\mathrm{Loc}_{BA})_0/(\mathrm{Loc}_{AA})_0)^{1/2}.$$

Par ailleurs on peut estimer une valeur minimum pour le champ de saturation $\mathbf{B}_1^B$ au-dessous duquel l'effet sera trop petit pour être observable, en considérant la probabilité de renversement P durant un temps $T = T_2^A$. Étant donné le nombre de noyaux B plus proches voisins il semble raisonnable de poser :

$$P_{\min} = 1/100 = \sin^2 \pi \nu_0 T_2^A B_{1\,\min}^B/B_0,$$

$$\text{Donc } B_{1\,\min}^B = \Gamma_0/10\pi\nu_0 T_2^A = w^A/10.$$

Dispositif expérimental. — Des expériences de double résonance ont été effectuées avec des cristaux de LiF en observant la résonance du fluor à 16 Mc($\mathbf{B}_0$ = 3 800 gauss) et en saturant la résonance de Li (6 Mc). Le spectromètre de résonance est basé sur un détecteur oscillant d'un type spécial fonctionnant à un niveau suffisamment bas pour éviter la saturation. Il est suivi par un détecteur lock-in avec une modulation de champ de petite amplitude à 175 cs et par un enregistreur à plume. Un balayage lent permet de déployer la courbe de résonance. La tête de radiofréquence est formée par un système de bobines croisées pour des circuits à 16 et à 6 Mc. Des difficultés se sont présentées dans la réalisation du système de bobine de façon à obtenir la puissance maximum à 6 Mc à partir d'un générateur suivi d'un amplificateur de puissance sans diminuer pour autant le rendement du système à 6 Mc et en éliminant le couplage du 6 Mc dans le système détecteur à grande sensibilité qui fonctionnait à 16 Mc.

Le détecteur oscillant dont la tête de radiofréquence se trouvait à l'extrémité d'un tube de laiton de 50 cm de long pouvait pivoter de telle façon que la tête de radiofréquence pouvait pénétrer dans l'entrefer d'un gros électroaimant puis être amenée rapidement en position dans l'aimant permanent utilisé pour les mesures de résonance. Le temps de relaxation longitudinal était mesuré en observant la décroissance du signal accru résultant de la polarisation du système de spin dans l'électroaimant.

Résultats et discussion. — La table I donne un résumé des résultats des expériences de double résonance. Ceux-ci doivent être comparés avec les valeurs de η_1 et η_2 calculées à partir des largeurs de raie expérimentale sur la base de l'analyse théorique de Watkins [7] (table II). Dans les deux tables les valeurs sont données pour une orientation des axes cubiques parallèle au champ magnétique appliqué $\mathbf{B}_0$ (100) et pour un angle de 45° de ces axes avec ce champ (110).

TABLE I

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DOUBLE RÉSONANCE

$\mathbf{B}_1^B$ gauss		(100)	(110)
0	Largeur $w^{A'}$ (gauss)	15.9	13.6
4	(= 1.18 × dist. entre pts de pente maximum)	15.8	12.8
0		80	64
1.3	Temps de relaxation	65	62
2.6	T_1 (sec)	10	42
4.0		5	5

TABLE II

DONNÉES POUR LA RÉSONANCE DE F

	(100)	(110)
(w^A) théor. (gauss)	13,3	9,4
(w^A) observ. (gauss) (= 2.35 × $(\overline{\Delta B^2})^{1/2}$	24,3	17,9
$\eta_2(\infty)$	2,30	1,35
$\eta_1(\infty)$	3,30	1,68

Contrastant avec l'effet incertain et insignifiant sur la largeur de raie, la double irradiation conduit à une réduction très importante du temps de relaxation. Cet effet est beaucoup trop grand pour être expliqué simplement par l'insuffisance de la théorie simpliste de la largeur de raie et du temps de relaxation utilisée ici ; ceci bien que cette insuffisance soit mise en évidence par le désaccord entre les largeurs théoriques observées et entre la largeur de raie déduite du second moment mesuré et la distance entre points de pente maximum. Les temps de relaxation courts obtenus pour des champs de saturation aussi faibles que ceux utilisés ($\mathbf{B}_1^{\mathrm{B}} = 1/4\, w^{\mathrm{A}}$) doivent résulter d'un phénomène entièrement différent. Nous proposons à titre d'essai une connection entre ce phénomène et le processus de double résonance décrit récemment par Bloembergen et Sorokin [8]. Dans leurs expériences une aimantation transversale parallèle ou antiparallèle à $\mathbf{B}_1{}^{\mathrm{Cs}}$, était produite dans un ensemble de noyaux saturés de Cs dans un échantillon de CsBr lorsque les noyaux de Br étaient irradiés à une fréquence $\omega_{\mathrm{Br}} \pm \gamma^{\mathrm{Cs}}\, \mathbf{B}^{\mathrm{Cs}}$. Puisque dans notre cas les mesures de relaxation étaient effectuées à des champs légèrement différents du champ de résonance pour les noyaux F, les conditions pour un processus similaire étaient remplies :

$$\omega = \omega_{\mathrm{F}} \pm \gamma^{\mathrm{Li}}\, \mathbf{B}_1^{\mathrm{Li}} \qquad \text{ou}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0^{\mathrm{F}} \pm \mathbf{B}_1^{\mathrm{Li}} \frac{\nu_{\mathrm{Li}}}{\nu_{\mathrm{F}}}.$$

RÉFÉRENCES

[1] Bloch (F.), O. N. R., Conference on Magnetic Resonance, Duke University, novembre 1957. Sarles (R. L.) et Cotts (R. M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, **1**, 282. Voir aussi Saito (Y.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1958, **13**, 72.

[2] Kopfermann (H.), Nuclear Moments, Academic Press, New-York, 1958, 307-310.

[3] Bloembergen (N.), *Physica*, 1949, **15**, 386.

[4] Van Vleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1169.

[5] *Loc. cit.* [2], p. 284.

[6] *Loc. cit.* [2], p. 63.

[7] Watkins (G. D.), Ph. D. *Thesis*, Harvard, 1954.

[8] Bloembergen (N.) et Sorokin (P. P.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 265.

DISCUSSION

M. Hahn. — Une expérience semblable a été effectuée par Herzog, Cotts et Bloch à Stanford. Avez-vous eu des difficultés pour saturer la résonance du Li, dues aux contraintes cristallines ? Avez-vous recuit votre cristal et noté quelque changement du T_1 du fluor ?

E. E. Schneider. — Le problème de la saturation des noyaux de Li est une simple question expérimentale d'appareillage électronique. Je ne pense pas que les contraintes cristallines soient importantes à cette étape de l'expérience. Des cristaux de différentes origines et différentes histoires thermiques ont été étudiés : les variations de ω_{F} et T_1^{F} sont faibles.

M. Redfield. — Quelle était l'amplitude du champ de radiofréquence utilisé pour observer la résonance du fluor ?

E. E. Schneider. — Le champ de radiofréquence utilisé pour la mesure de la résonance de F était environ le dixième du champ qui produit un début d'élargissement par saturation observable.

AUGMENTATION DES SIGNAUX DE RÉSONANCE NUCLÉAIRE PAR POLARISATION DYNAMIQUE (1ère Partie)

Par Ionel SOLOMON,
Centre d'Études Nucléaires, C. E. A., Saclay, France.

Résumé. — On considère deux systèmes de spins I et S en interaction. Trois cas ont été étudiés expérimentalement :
1° Interaction des électrons de conduction (système S) avec les noyaux (système I) d'un semi-conducteur (silicium). La saturation de la raie électronique augmente considérablement le signal nucléaire.
2° Interaction des protons de l'eau avec les ions paramagnétiques d'un radical libre doué de structure hyperfine. L'augmentation du signal des protons à bas champ est telle qu'elle a permis le fonctionnement en auto-oscillateur.
3° Interaction de deux systèmes de spins dans un solide. L'irradiation à la somme ou à la différence des fréquences de résonance permet une augmentation du signal de résonance d'un des systèmes de spins.

Abstract. — We consider two systems of interacting spins I and S. Three cases have been studied experimentally :
1° Interaction between conduction electrons (system S) with nuclei (system I) in a semi-conductor (silicon).
Saturation of the electronic line gives a large increase of the nuclear signal.
2° Interaction of protons in water with paramagnetic ions of a free radical having a hyperfine structure. The enhancement of the proton signal is large enough to obtain a Maser action.
3° Interaction of two systems of spins in a solid. Irradiation at the sum or difference of resonance frequencies give an enhancement of the signal of one of the spin systems.

Introduction. — Considérons deux systèmes de spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$, de rapport gyromagnétique γ_I et γ_S en interaction dans un champ élevé H_0. Supposons pour simplifier que les valeurs des 2 spins soient 1/2 et que leur interaction soit de type scalaire A $\vec{I}.\vec{S}$. Supposons que la relaxation spin-réseau des spins $\vec{I}$ soit uniquement due à leur couplage avec les spins $\vec{S}$, c'est-à-dire que le renversement d'un spin I ne puisse se produire que par renversement mutuel d'un spin $\vec{I}$ et d'un spin $\vec{S}$, de probabilités $W(+-)\rightleftarrows(-+)$.

(Le premier indice réfèrera toujours aux spins $\vec{I}$ et le deuxième aux spins $\vec{S}$.)

Si N_+ et N_- sont les nombres de spins $\vec{S}$ dans l'état $S_z = +1/2$ et $S_z = -1/2$ et n_+ et n_- les nombres correspondants pour les spins $\vec{I}$, on aura en régime permanent :

$$n_+ N_- W_{(+-)\rightarrow(-+)} = n_- N_+ W_{(-+)\rightarrow(+-)}. \quad (1)$$

Comme les W sont les probabilités de transition induites par le couplage avec un réseau à la température T, on a :

$$W_{(+-)\rightarrow(-+)}/W_{(-+)\rightarrow(+-)} = \exp -\{\hbar(\gamma_I - \gamma_S) H_0/kT\}. \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) on obtient

$$\frac{n_+}{n_-} \exp(\hbar\gamma_I H_0/kT) = \frac{N_+}{N_-} \exp(\hbar\gamma_I H_0/kT). \quad (3)$$

Dans l'approximation de température élevée, c'est-à-dire lorsque les exponentielles peuvent être remplacées par leur développement linéaire en $1/kT$, l'équation (3) peut s'écrire [1]

$$< I_z > - I_0 = < S_z > - S_0 \quad (4)$$

où $< I_z >$ et $< S_z >$ sont les polarisations des spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$:

$$< I_z > = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad \text{et} \quad < S_z > = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (5)$$

I_0 et S_0 sont les polarisations à l'équilibre thermique.

L'équation (4) a pu être généralisée [2], [3] pour d'autres types d'interaction comme, par exemple, l'interaction dipôle-dipôle entre les spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$. Il faut alors faire un bilan détaillé des différentes probabilités de transition :

$$W_{(++)\rightleftarrows(--)} \quad \text{et} \quad W_{(+\pm)\rightleftarrows(-\pm)}.$$

On obtient alors l'équation (6)

$$< I_z > - I_0 = - f\rho[< S_z > - S_0] \quad (6)$$

où le coefficient ρ dépend de l'interaction entre $\vec{I}$ et $\vec{S}$, et f est un coefficient de fuite tenant compte de la relaxation spin-réseau des spins $\vec{I}$ par des interactions autres que celles avec les spins $\vec{S}$. Si ces interactions sont négligeables, $f = 1$.

Comme on l'a vu, pour une interaction du type $A\vec{I}.\vec{S}$, on a $\rho = -1$. Pour une interaction du type dipôle-dipôle, dans le cas de mouvement rapide, on trouve $\rho = 1/2$.

Polarisation dynamique des noyaux. — 1° CAS DE L'INTERACTION D'UN SYSTÈME DE SPINS NUCLÉAIRES (SYSTÈME DE SPINS $\vec{I}$) AVEC DES ÉLECTRONS DE CONDUCTION (SYSTÈME DE SPINS $\vec{S}$). — C'est un cas d'interaction du type scalaire, donc pour lequel $\rho = -1$. Si l'on annule la polarisation des spins électroniques ($< S_z > = 0$) par saturation de la raie électronique des électrons de conduction dans un métal ou un semi-conducteur, l'équation (6) devient (on a fait $\rho = -1$)

$$< I_z > = I_0 + fS_0. \tag{7}$$

On obtient ainsi, en régime permanent, une polarisation considérablement plus grande que la polarisation d'équilibre. L'expérience, qui avait déjà été réalisée dans un métal [4], a été effectuée, dans notre laboratoire, pour des raisons expérimentales, sur un semi-conducteur [5] : Silicium dopé au phosphore. Les spins nucléaires observés sont ceux du ^{29}Si, en concentration isotopique d'environ 4,7 %. L'augmentation maximum que l'on peut espérer s'il n'y a pas de fuite ($f = 1$) est de

$$\frac{< I_z >}{I_0} = 1 \frac{S_0}{I_0} \simeq -3\,300. \tag{8}$$

Le signe moins indique que la polarisation dynamique ainsi obtenue est antiparallèle au champ H_0.

2° INTERACTION DES PROTONS DE L'EAU (SYSTÈME DE SPINS $\vec{I}$) AVEC LES IONS PARAMAGNÉTIQUES (SYSTÈME DE SPINS $\vec{S}$) D'UN RADICAL LIBRE DISSOUS (nitrodisulfonate de potassium $(SO_3)_2NOK_2$).

L'interaction est du type dipôle-dipôle, et l'on a $\rho = 1/2$. Par suite de l'existence d'une structure hyperfine deux cas sont à envisager :

a) *Champs élevés.* — La résonance électronique du radical se décompose en 3 raies distantes de 13 gauss environ par suite de l'interaction hyperfine avec le noyau d'azote du radical. Si l'on sature une de ces raies, on obtient donc $< S_z > = 2/3\, S_0$ et d'après (6) où l'on a fait $\rho = 1/2$ et $f = 1$:

$$\frac{< I_z >}{I_0} = 1 + \frac{1}{\sigma} \frac{S_0}{I_0} \simeq -110. \tag{9}$$

Dans ce cas aussi, mais pour des raisons différentes, la polarisation obtenue est antiparallèle au champ H_0.

b) *Champs faibles.* — Par suite de la structure hyperfine, il existe des raies de résonance électronique de fréquence finie (55 MHz) lorsque le champ H_0 tend vers zéro. Si l'on sature une telle raie de fréquence Ω, on obtient [6] une polarisation électronique

$$< S_z > = K \frac{\Omega}{\gamma_e H_0} S_0 \tag{10}$$

où γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron libre et K un coefficient dépendant du mode de relaxation du radical et de la raie choisie. Pour le champ terrestre ($H_0 \simeq 0{,}5$ gauss) $\dfrac{\Omega}{\gamma_e H_0} = 39{,}3$ et pour une certaine raie de résonance électronique $K \simeq -8/27$. L'augmentation obtenue est donc dans ce cas (champ terrestre, $\rho = 1/2$, $f = 1$).

$$\frac{< I_z >}{I_0} = 1 + \frac{1}{2}\left[1 - K \frac{\Omega}{\gamma_e H_0}\right] \frac{S_0}{I_0} \simeq -3\,880. \tag{11}$$

Le fait d'une polarisation d'équilibre antiparallèle au champ, joint à l'énorme augmentation de cette polarisation, a permis la réalisation d'un auto-oscillateur à protons, dont le principe a été utilisé pour la construction d'un magnétomètre de champ terrestre.

3° INTERACTION DE DEUX SYSTÈMES DE SPINS DANS UN SOLIDE NON MÉTALLIQUE [7]. — Les méthodes précédentes ne s'appliquent pas en général dans ce cas, pour la raison principale suivante : les probabilités de transition où le spin $\vec{S}$ ne subit pas de renversement $W_{(\pm,\pm)\rightleftarrows(\mp,\pm)}$ ont un poids bien supérieur à toutes les autres probabilités de transition. Or un tel renversement ne fait pas intervenir le grand facteur gyromagnétique γ_S. Il en résulte un effet de polarisation dynamique négligeable : $\rho \simeq 0$ dans l'équation (6).

Dans ce cas, on propose de produire artificiellement les probabilités de transition $W_{(+-)\rightleftarrows(-+)}$ ou $W_{(++)\rightleftarrows(--)}$ par une source de radiofréquence extérieure de fréquence $\omega_S - \omega_I$ ou $\omega_S + \omega_I$. Pour une transition produite par une telle source, les probabilités des 2 processus inverses sont égales.

Si ce processus de transition est rapide par rapport au processus de relaxation des spins $\vec{I}$, pour une fréquence appliquée $\Omega = \omega_S - \omega_I$, l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{N_+}{N_-}. \tag{12}$$

Si de plus la relaxation des spins $\vec{S}$ est plus rapide que les transitions dues à la radiofréquence appliquée, les spins $\vec{S}$ sont en équilibre thermique

et $$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\hbar \gamma_e H_0}{kT}\right) \quad (13)$$

d'où un accroissement dynamique de la polarisation des spins $\vec{I}$ de γ_S/γ_I. Si l'on induit la transition de fréquence $\Omega = \omega_S + \omega_I$ dans les mêmes conditions, on obtient un accroissement de $-\gamma_S/\gamma_I$ Cette méthode est applicable lorsque le temps de relaxation des spins I est beaucoup plus long que celui des spins $\vec{S}$.

Ces transitions peuvent être induites par un champ de radiofréquence intense. En effet, une transition telle que $(+-) \rightarrow (-+)$ n'est pas complètement interdite car, dans un solide, par suite des interactions dipolaires les états ne sont pas purs. Un état tel que $(--)$ est en réalité de la forme $(--) + \alpha(-+)$ où $|\alpha|^2$ est d'ordre $(H_{SI}/H_0)^2$ où S_{SI} est le champ local statique produit par les spins $\vec{S}$ à l'emplacement du spin $\vec{I}$.

Ces transitions peuvent également être induites par une onde ultrasonique à la fréquence $\omega_S \pm \omega_I$ modulant l'interaction statique entre les deux spins.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Overhauser (A.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 689. Overhauser (A.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 417.
[2] Abragam (A.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1729.
[3] Solomon (I.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 559.
[4] Carver (T. R.) et Slichter (C. P.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 212.
[5] Abragam (A.), Combrisson (J.) et Solomon (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1035.
[6] Abragam (A.), Combrisson (J.) et Solomon (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 157.
[7] Abragam (A.) et Proctor (W. G.), *C. R. Acad. Sc.* 1958, **245**, 2253.

DISCUSSION

J. M. Rocard. — Le coefficient d'augmentation de polarisation nucléaire, dans le cas du radical $(SO_3)_2NO^-$, dont M. Solomon a donné une valeur théorique égale, en champ faible, à — 3 880, tient-il compte d'une seule transition haute fréquence (par exemple

$F = 3/2, m_F = 3/2 \rightarrow F = 1/2, m_F = 1/2$)

ou bien des 6 transitions π et £ qui existent à cette valeur de champ ?

I. Solomon. — Le coefficient donné est obtenu pour la seule saturation complète de la raie $F = 3/2$ $m_F = 3/2 \rightarrow F = 1/2$, $m_F = 1/2$ (56 MHz) et en tenant compte bien entendu de la relaxation du radical entre ses 6 niveaux.

AUGMENTATION DES SIGNAUX DE RÉSONANCE NUCLÉAIRE PAR POLARISATION DYNAMIQUE (2e Partie)

Par JEAN COMBRISSON,
Centre d'Études Nucléaires, C. E. A., Saclay, France.

Résumé. — L'augmentation de la polarisation nucléaire obtenue en saturant la résonance de spins électroniques couplés à des spins nucléaires se traduit par la possibilité d'observer des signaux de résonance nucléaire considérablement augmentés et — dans certaines conditions — de réaliser des oscillateurs du type « Maser ». Des interactions du type dipôle-dipôle ou du type scalaire entre spins électroniques et spins nucléaires ont été envisagées et expérimentées: cas d'un radical libre dissous et de noyaux contenus dans le solvant et cas d'électrons de conduction et des noyaux de 29 Si d'un échantillon de silicium.

Les résultats expérimentaux obtenus à champ moyen (70 gauss) et à champ plus élevé (3 000 gauss) seront décrits.

Abstract. — The enhancement of nuclear polarization obtained by saturating the resonance of electronic spins in interaction with nuclear spins gives the possibility of observing nuclear signals considerably increased and, in some cases, to have a Maser action. Dipole-dipole and scalar type interaction have been studied.

Experimental results obtained in a low field (70 gauss) and a high field (3 000 gauss) are given.

Nous avons réalisé plusieurs expériences dans lesquelles une polarisation dynamique nucléaire des spins $\vec{I}$ était obtenue par saturation d'une résonance électronique de spins $\vec{S}$ en interaction (de type scalaire ou de type dipôle-dipôle) avec les spins $\vec{I}$.

Des études ont été faites à champ élevé (3 000 gauss), à champ moyen (70 gauss) et à bas champ (0,5 gauss) ce qui a entraîné l'utilisation d'appareillages mettant en jeu des fréquences comprises entre 2 000 Hz et 9 000 MHz. Les dispositifs expérimentaux ont été les suivants :

a) Production du champ H_0 : électro-aimants, bobines de Helmholtz, champ magnétique terrestre.

b) Production du champ de haute fréquence H_1, nécessaire pour saturer la résonance électronique : magnétron à 9 000 MHz (10 watts) ou oscillateurs vers 200 MHz et 50 MHz (100 watts).

c) Disposition de l'échantillon : en un ventre de champ H_1 dans une cavité résonnante ou dans la bobine d'un circuit oscillant. Une bobine B accordée à la fréquence de Larmor des noyaux étudiés entoure cet échantillon.

d) Détection de la polarisation : elle se fait par observation des signaux de résonance nucléaire qui sont considérablement augmentés en présence de polarisation. Selon les cas (signe des moments magnétiques, types d'interaction entre I et S, choix de la transition électronique) ces signaux sont ou non de même signe que les signaux normaux obtenus sans polarisation. Les dispositifs pratiques d'observation peuvent être de plusieurs types selon le problème étudié et en particulier selon le temps de relaxation T_1 du noyau considéré.

Nous avons utilisé soit un oscillateur du type de Pound, soit un montage analogue au Q-mètre (*fig.* 1) où l'on mesure une variation $\Delta Q/Q$ du

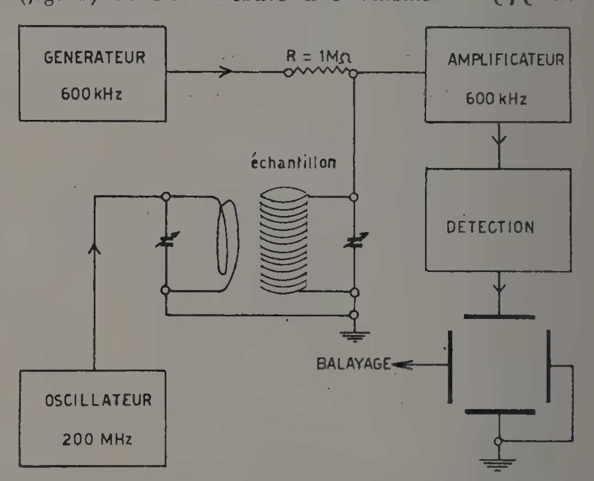


FIG. 1. — Schéma de principe du montage en Q-mètre (cas d'une expérience à 70 gauss, le champ H_0 est normal au plan de la figure).

facteur de surtension de la bobine B liée à la variation $\Delta V/V$ de la tension à ses bornes, soit un spectromètre à bobines croisées permettant de mettre en œuvre la méthode de passage rapide adiabatique (cas du silicium 29) [1].

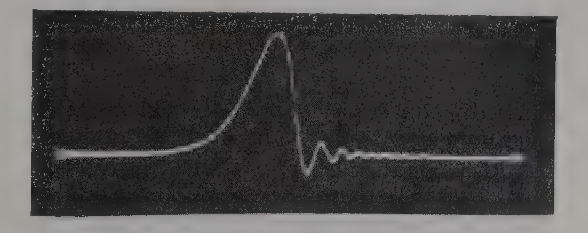
Dans le cas d'une polarisation antiparallèle à H_0 quand on peut réaliser un oscillateur du type « maser », le système de détection est encore plus simple : il apparaît aux bornes de la bobine B une tension à la fréquence de Larmor des noyaux qui ont subi la polarisation. Il suffit de détecter cette tension ou de mesurer sa fréquence.

Résultats expérimentaux :

Interaction d'un système de spins nucléaires (^{29}Si) avec des électrons de conduction. — La méthode proposée par Overhauser [2] a été appliquée par Slichter et Carver [3] dans les métaux. L'extension de cette méthode au silicium [4] présente les avantages suivants : la faible conductivité de l'échantillon permet une meilleure pénétration du champ H_1, en particulier aux hyperfréquences. Du fait du petit nombre des électrons de conduction les temps de relaxation nucléaire sont longs (de 1 minute à 1 heure selon les échantillons) ce qui permet de séparer complètement dans l'espace et dans le temps les deux opérations, polarisation nucléaire par application du champ H_1 et observation de cette polarisation.

L'expérience a été faite avec un échantillon de silicium dopé au phosphore ayant les caractéristiques suivantes : résistivité 0,06 Ω.cm (5.10^{16} atomes de P par cm^3). Demi-largeur de la raie de résonance des électrons de conduction à 3 000 gauss et 77 °K : 4 gauss. Temps de relaxation T_1 du silicium 29 : 5 minutes. On observe le signal du silicium 29. Le champ H_1 créé par la source U. H. F. était insuffisant pour saturer complètement la résonance électronique ; l'effet de polarisation maximum (facteur 3 300) n'a pas été atteint mais nous avons obtenu un facteur de multiplication de 100 avec renversement du signe de la polarisation comme prévu [4]. La résonance électronique des électrons de conduction était partiellement saturée (à la fréquence de 9 800 MHz et à 77 °K), le signal des noyaux de ^{29}Si était observé dans un autre aimant par la méthode de passage rapide adiabatique. Des expériences sont en cours pour observer les signaux pendant la polarisation et étendre les résultats aux températures de l'hélium liquide.

2. **Interaction des protons de l'eau avec des ions paramagnétiques.** — Nous avons utilisé une solution 10^{-2} M de nitrosodisulfonate de potassium [5]. A champ élevé les trois raies de résonance électronique ont une demi-largeur de 0,5 gauss. Le temps de relaxation des protons du solvant (eau) étant 0,4 s en présence du radical, 2 s en son absence, le gain théorique dans ce cas particulier est 90. Il a été atteint dans des expériences à 70 gauss [6] (*fig.* 2) et à 3 000 gauss [7]. Dans ce cas également a polarisation est antiparallèle au champ H_0 et il a été possible à 3 000 gauss de compenser les pertes de la bobine B par l'énergie fournie par les spins des protons de l'eau, réalisant ainsi un « maser » vers 12 MHz dont la fréquence est liée à la valeur du champ H_0. En balayant ce champ lentement on a d'ailleurs pu obtenir pour chacune des trois valeurs de H_0 correspondant aux conditions de résonance électronique une émission à la fréquence de Larmor des protons [7] (*fig.* 3). Il a été possible en mélangeant à l'eau un composé de fluor, un composé de lithium ou en utilisant de l'eau lourde, d'observer à 70 gauss des signaux de résonance de F, Li,



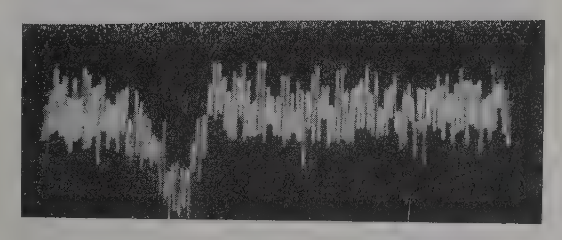


Fig. 2. — Signal des protons avec polarisation dynamique (sensibilité 1/50). Amplitude de balayage 20 milligauss autour de 70 gauss.

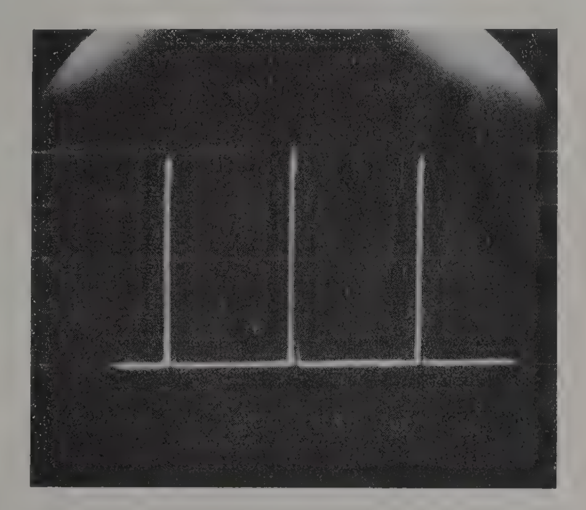


Fig. 3. — Détection de l'émission stimulée due aux spins nucléaires pour les trois conditions de champ H_0 correspondant à la saturation des trois raies de résonance électronique du nitrosodisulfonate.

D inobservables sans effet de polarisation parce que noyés dans le bruit de fond [6].

Des résultats analogues ont été obtenus en utilisant d'autres solvants (pyridine) et d'autres radicaux (D. P. P. H., piscéine).

L'application de cette méthode aux champs très bas s'est révélée particulièrement féconde puisqu'elle a permis la réalisation d'un magnétomètre

fournissant la valeur absolue du champ magnétique terrestre à 10^{-6} gauss près. Un facteur de multiplication de 800 a été obtenu ce qui a été suffisant pour faire fonctionner un auto-oscillateur fournissant la fréquence de Larmor des protons (vers 2 000 Hz) dans le champ du lieu de l'expérience. Le magnétomètre se compose donc essentiellement d'un oscillateur de puissance à 55 MHz et d'un flacon (100 cm^3) contenant l'eau dopée entouré d'une bobine accordée vers 2 000 Hz, un amplificateur et un fréquencemètre constituant le système de détection.

3. **Interaction de deux systèmes de spins dans un solide non métallique.** — L'expérience a été faite avec un cristal de fluorure de lithium [8] où les temps de relaxation nucléaire T_1 sont 2 minutes pour ^{19}F et plusieurs heures pour ^{6}Li. En appliquant un champ de radiofréquence intense aux fréquences $\Omega = \omega_F + \omega_{Li}$ ou $\Omega = \omega_F - \omega_{Li}$ (somme et différence des fréquence de Larmor des deux noyaux F et Li), on a pu accroître par un facteur $\pm \gamma_{19_F}/\gamma_{6_{Li}} \simeq \pm 6,5$ la polarisation des noyaux de ^{6}Li. Le temps de polarisation dynamique est de l'ordre de la minute, en accord avec la théorie, ce qui est a comparer avec le temps T_1 de plusieurs heures ci-dessus.

Des expériences analogues ont pu être faites avec une interaction entre spins électroniques et spins nucléaires. En soumettant un échantillon de charbon ayant adsorbé du benzène à la fréquence $\Omega = \omega_S \pm \omega_P$ (somme et différence des fréquences de Larmor de l'électron libre et du proton), il est apparu une polarisation des protons [9].

BIBLIOGRAPHIE

[1] Shulman (R. G.) et Wyluda (B. L.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1127.
[2] Overhauser (A.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 411.
[3] Carver (T. R.) et Slichter (C. P.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 212.
[4] Abragam (A.), Combrisson (J.) et Solomon (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1035.
[5] Abragam (A.), Combrisson (J.) et Solomon (I.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 157.
[6] Landesman (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1538.
[7] Allais (E.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2123.
[8] Abragam (A.) et Proctor (W. G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**.
[9] Erb (E.), Motchane (J. L.) et Uebersfeld (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2121.

DISCUSSION

Pound. — Après polarisation de ^{29}Si par cette méthode à la température de l'hélium, avez-vous calculé la température de spin qui pourrait résulter d'une démagnétisation totale ?

Combrisson. — Oui, environ — 20 microdegrés. Probablement les plus chaudes des températures négatives jamais réalisées.

Pound. — Ne pourrait-on pas provoquer une très basse température en retournant les spins (passage adiabatique nucléaire) ?

Combrisson. — Oui.

AUGMENTATION DE LA POLARISATION NUCLÉAIRE DANS LES LIQUIDES ET GAZ ADSORBÉS SUR UN CHARBON. EXTENSION AUX SOLIDES CONTENANT DES IMPURETÉS PARAMAGNÉTIQUES

Par J. UEBERSFELD, J. L. MOTCHANE, E. ERB,
Faculté des Sciences de Besançon et École Supérieure de Physique et Chimie de Paris.

Résumé. — Un nouveau phénomène (différent de l'effet Overhauser) d'augmentation de la polarisation nucléaire par double résonance est décrit.

1° Dans une première expérience on adsorbe un liquide ou un gaz sur du charbon : le charbon contient des centres paramagnétiques qui sont en surface et qui sont susceptibles d'interagir avec les moments magnétiques des noyaux des liquides ou gaz adsorbés.

On observe le signal de résonance nucléaire du noyau d'hydrogène dans le liquide (benzène ou toluène) ou le gaz (ammoniac ou hydrogène sulfuré) dans un champ magnétique $H_0 = 3\ 000$ gauss.

Le signal de résonance nucléaire est augmenté *sans inversion de population* (augmentation de l'absorption) lorsqu'on applique un champ magnétique d'hyperfréquence de fréquence $\nu_e - \nu_N$ où ν_e et ν_N sont respectivement les fréquences de résonance magnétique des spins électroniques du charbon et des spins nucléaires du proton du fluide adsorbé.

Le signal de résonance nucléaire est augmenté *avec inversion de population* (émission stimulée) si la fréquence du champ d'hyperfréquence est $\nu_e + \nu_N$.

2° L'effet se produit aussi avec des solides puisqu'il subsiste lorsqu'on gèle le benzène adsorbé sur le charbon et qu'il se produit également pour les noyaux de substances solides préalablement irradiées pour les doter de centres paramagnétiques.

3° Les accroissements obtenus jusqu'ici ont été de l'ordre de 20 (avec un champ d'hyperfréquence de l'ordre d'une fraction de gauss) mais le facteur théorique est 660 pour le proton car la polarisation maximum que l'on peut atteindre correspond au facteur gyromagnétique de l'électron.

Abstract. — A new effect (different from the Overhauser effect) for enhancement of nuclear polarization by double resonance is described.

1° We first adsorb a liquid or gas on carbon : carbon contains paramagnetic centers on its surface that can interact with the nuclear spins of adsorbed liquid or gas.

The proton signal is observed in the liquid (benzene or toluene) or the gas (ammoniac or hydrogen sulphide) in a magnetic field $H_0 = 3\ 000$ gauss.

The nuclear resonance signal is increased without population inversion (absorption increases) when we apply the microwave frequency $\nu_e - \nu_N$ where ν_e and ν_N are the electronic and the nuclear resonance frequencies.

The nuclear resonance signal is increased with population inversion (stimulated emission) if the applied frequency is $\nu_e + \nu_N$.

2° The same effect exists with solids since it is also obtained when the adsorbed benzene is frozen, or with solids that have been irradiated to produce paramagnetic centres.

3° The enhancements obtained so far are of the order of 20 (with a microwave field of a fraction of a gauss) for a theoretical factor of 660 for protons, the maximum polarization attainable corresponding to the electron gyromagnetic factor.

1° **Position du problème.** — Dans nos recherches antérieures nous avons montré que les charbons possédaient une concentration en centres paramagnétiques relativement importante, que par ailleurs ces centres paramagnétiques se trouvaient situés principalement à la surface du charbon [1] et que l'oxygène de l'air ainsi que tous les gaz paramagnétiques élargissaient la raie de résonance électronique de ces centres. Nous avons donc pensé qu'inversement les centres paramagnétiques du charbon devaient être susceptibles d'interagir avec les moments magnétiques des noyaux de liquides ou de gaz adsorbés sur le charbon. Le but de nos expériences était donc d'observer un effet Overhauser sur la résonance nucléaire des protons dans des fluides hydrogénés adsorbés sur le charbon (benzène, toluène, ammoniac, hydrogène sulfuré). Comme nous le verrons par la suite nous avons obtenu un nouvel effet qui n'est pas l'effet Overhauser mais qui permet d'augmenter considérablement les signaux de résonance nucléaire.

2° **Appareillage.** — Pour effectuer des expériences de double résonance électronique et nucléaire, dans un champ d'environ 3 000 gauss, il faut appliquer à la substance étudiée, d'une part un champ d'hyperfréquence de 9 000 MHz produit dans une cavité résonnante et un champ de radiofréquence d'environ 14 MHz produit par une bobine. Nous avons placé la bobine de résonance nucléaire à l'intérieur de la cavité résonnante. Le problème essentiel était de préserver le coefficient de surtension de la cavité. Nous avons pu y parvenir en utilisant comme cavité résonnante une cavité cylindrique résonnant dans le mode TE_{011} et comme bobine une bobine rectangulaire dont le

grand côté est parallèle à l'axe de la cavité [2]. Ainsi la condition d'orthogonalité des conducteurs et des lignes de champ électrique est assurée et par suite le champ électromagnétique dans la cavité non perturbé. Les performances sont les suivantes : le coefficient de surtension de la cavité reste supérieur à 5 000 ce qui permet d'obtenir un champ magnétique d'hyperfréquence de 0,5 gauss d'amplitude, lorsque la résonance de la cavité est excitée par un klystron donnant une puissance d'environ 100 mW.

La résonance nucléaire est détectée à l'aide d'un spectromètre de Watkins. Le volume d'échantillon admissible est d'environ 1/10 de cm³.

3° **Résultats.** — Les charbons que nous utilisons ont une largeur de raie comprise entre 4 et 10 gauss. (Les charbons qui ont une raie fine comprise entre 0,2 et 4 gauss donnent un effet Overhauser normal sur lequel nous ne voulons pas insister ici.)

Nous avons constaté que si l'on applique un champ d'hyperfréquence dont la fréquence ν est égale à ν_e (fréquence de résonance des spins électroniques du charbon dans le champ appliqué H) on n'observe aucun effet appréciable sur le signal de résonance nucléaire (fréquence ν_N dans le même champ H). Par contre si la fréquence ν du champ d'hyperfréquence appliquée est égal à $\nu_e \pm \nu_N$ on observe un effet sur la résonance nucléaire [3], [4] : si $\nu = \nu_e - \nu_N$ le signal d'absorption nucléaire est augmenté. Autrement dit la différence de population entre les deux sous-niveaux Zeeman nucléaires (dans le cas d'un spin 1/2) est augmentée, le niveau le plus bas restant le plus peuplé. Au contraire si la fréquence du champ d'hyperfréquence appliquée est $\nu_e + \nu_N$ il y a accroissement

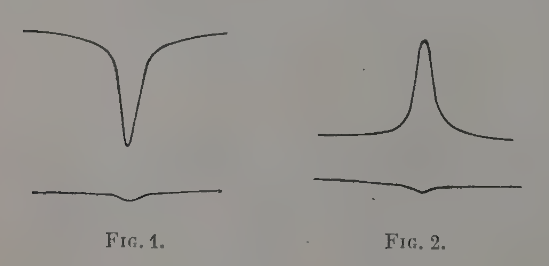


FIG. 1. FIG. 2.

de la différence de population du sous-niveau Zeeman mais avec inversion de population. Le sous-niveau supérieur est alors le plus peuplé. Le signal de résonance nucléaire se traduit non plus comme une absorption mais comme une *émission stimulée.* L'absorption et l'émission sont montrées sur les figures 1 et 2.

L'explication théorique du phénomène est la suivante [5] : en appliquant le champ de fréquence $\nu = \nu_e \pm \nu_N$ on force les transitions $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta m = \mp 1$ transitions qui normalement sont interdites lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre spins électroniques et nucléaires.

$$M = \pm 1/2 \quad \text{et} \quad m = \pm 1/2$$

sont les nombres quantiques, magnétiques, électroniques et nucléaires. Si le champ d'hyperfréquence est assez fort et si les mécanismes de relaxation des spins électroniques sont assez énergiques pour que les populations des sous-niveaux Zeemann électroniques soient celles de Maxwell-Boltzmann, on obtient $n_+/n_- = \pm e^{-\Delta/kT}$ où n_+ et n_- sont les populations des sous-niveaux Zeeman nucléaires correspondant à $m = +1/2$ et $m = -1/2$ respectivement et Δ l'énergie Zeeman électronique. On voit donc que l'on peut espérer de cette méthode le même accroissement que celui donné par l'effet Overhauser normal soit γ_e/γ_N, γ_e et γ_N étant les rapports gyromagnétiques de l'électron et du noyau (Dans le cas du proton $\gamma_e/\gamma_N = 660$.)

Du point de vue de la résonance magnétique électronique des charbons, il faut noter que cette méthode ouvre des perspectives intéressantes pour l'étude de l'origine de la largeur de raie électronique (élargissement homogène et inhomogène).

4° **Extension au solide.** — Le phénomène décrit précédemment ne se produit pas dans les solutions qui donnent l'effet Overhauser normal, par contre il se produit dans les solides ainsi que nous avons pu le vérifier de plusieurs manières.

1) Nous avons gelé le benzène adsorbé en plongeant l'échantillon dans l'azote liquide ; nous avons pu alors constater que si la largeur de la raie de résonance nucléaire du benzène était accrue (raie de solide) le phénomène précédemment décrit restait inchangé quant à ces caractéristiques.

2) Les protons des corps solides dans lesquels on a introduit des centres paramagnétiques tels que par exemple les corps organiques irradiés par des rayons γ donnent le même effet.

5° **Conclusion.** — Les résultats que nous avons décrits ci-dessus ouvrent une perspective intéressante à la fois pour l'étude de la résonance nucléaire puisqu'elle permet d'augmenter considérablement les signaux de résonance nucléaire dans les fluides adsorbés sur un charbon ou dans les solides.

D'autre part la méthode ouvre une nouvelle voie pour l'étude des phénomènes *d'adsorption* des liquides et des gaz sur le charbon.

BIBLIOGRAPHIE

[1] UEBERSFELD (J.), *Thèse*, Paris, 1955.
[2] MOTCHANE (J. L.), ERB (E.) et UEBERSFELD (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1833.
[3] ERB (E.), MOTCHANE (J. L.) et UEBERSFELD (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2121.
[4] ERB (E.), MOTCHANE (J. L.) et UEBERSFELD (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3050.
[5] ABRAGAM (A.) et PROCTOR (W. G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2253.

EXPÉRIENCES DE DOUBLE RÉSONANCE SUR LE RADICAL LIBRE $(SO_3)_2NO^{--}$

par James H. BURGESS (1-2)

Stanford University, Stanford, California.

Résumé. — Nous avons exécuté des expériences de double résonance sur des solutions aqueuses diluées de l'ion paramagnétique $(SO_3)_2NO^{--}$ dans des champs magnétiques de l'ordre de 30 œrsteds. Ce radical libre présente une structure hyperfine bien résolue avec un intervalle hyperfin de 54,7 Mc/s en champ nul. Un rayonnement hertzien d'intensité saturante a été appliqué à la fréquence de résonance de l'une des composantes hyperfines. Simultanément on a étudié l'absorption d'énergie près d'une autre fréquence de résonance à l'aide d'un détecteur du type Pound-Knight opérant à faible intensité de radiofréquence. Des courbes de résonance ont été ainsi tracées en fonction du champ magnétique pour diverses fréquences d'étude et par plusieurs intensités de rayonnement saturant. Dans le cas où les deux transitions excitées simultanément ont un niveau commun, on observe un dédoublement de la courbe de résonance étudiée. Les positions et les intensités des deux maxima dépendent d'une manière détaillée des deux fréquences appliquées, de l'intensité du champ saturant, des temps de relaxation de l'ion disulfonate et du comportement des niveaux d'énergie en fonction de la valeur du champ H_0. Dans les cas où les deux transitions n'ont pas de niveau commun, aucun effet de la radiation saturante n'est observé. Une analyse théorique, basée sur l'équation de la matrice densité :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H,\rho] = \frac{1}{T}(\rho - \rho_0),$$

où ρ_0 représente le facteur de Boltzmann normalisé correspondant aux populations d'équilibre dans le champ statique, conduit à une expression de la susceptibilité qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract. — Double resonance experiments have been carried out on dilute aqueous solutions of the paramagnetic ion $(SO_3)_2NO^{--}$ in magnetic fields around 30 œrsteds. This free radical exhibits a well resolved hyperfine structure with a zero field splitting of 54.7 mc. Radiation of saturating intensity was applied near the resonance frequency of one hyperfine component. At the same time the energy absorption near a second resonance frequency was observed by means of a Pound-Knight type detector operating at a low rf-intensity level. Resonances were displayed as a function of magnetic field for various applied rf frequencies and for several intensities of the saturating radiation. In cases where there was an energy level common to the two transitions excited by the applied radiations, a splitting of the resonance line occurred. The positions and intensities of the two maxima depended in a detailed manner on the applied frequencies, the strength of the saturating field, the relaxation times of the disulfonate ion and on the behavior of the energy levels with dc magnetic field intensity. In cases where there is no common energy level, no effects of the saturating radiation were observed. An analysis, based on the density matrix equation $d\rho/dt = 1/i\hbar) H, \rho] = 1/T(\rho - \rho_0)$, where ρ_0 is the normalized Boltzmann factor appropriate to the energy of the system in the static magnetic fields, lead to a result for the susceptibility which agrees closely with the observations.

Introduction. — Des expériences de double résonance ont été effectuées sur des solutions aqueuses du radical libre ionique peroxylamine disulfonate, $(SO_3)_2NO^{--}$ dans un champ magnétique faible [1, 2]. Le but original de ces expériences était de démontrer l'existence de l'augmentation par effet Overhauser d'une raie d'absorption de résonance magnétique dans un système non métallique. Une radiation d'intensité saturante était appliquée près de la fréquence de résonance de l'une des transitions. La résonance d'absorption de la seconde transition était observée avec des intensités faibles de radiofréquence. L'augmentation en question fut trouvée dans des cas où les 2 transitions possédaient un niveau d'énergie commun. En plus, apparut un dédoublement de la raie de résonance observée. Les positions et intensités relatives des 2 composantes dépendent d'une manière détaillée de l'intensité et de la fréquence de la radiation saturante et du temps de relaxation du système (cf. *fig.* 3). Ce comportement peut se comprendre en faisant appel à la cohérence de phase introduite par cette radiation saturante entre les coefficients dépendant du temps du développement de la fonction d'onde qui décrit le sys-

(1) Pris en charge en partie par Office of Naval Research et Air Force Office of Scientific Research.

(2) La plus grande partie de ces recherches ont été effectuées à l'Université de Washington, Saint-Louis, conformément aux demandes du Département de Physique.

tème. Cette cohérence peut être décrite avec des techniques de matrice densité. Il est possible de déduire une expression théorique de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique associée à la transition observée qui est en bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux.

L'ion peroxylamine disulfonate possède une structure hyperfine bien résolue grâce au couplage entre l'électron impair et le noyau d'azote. A cause de l'agitation rapide de l'ion en solution, l'électron se trouve effectivement dans une orbitale S et l'interaction hyperfine est isotrope. Les niveaux d'énergie sont donnés avec une très bonne précision par la formule de Breit-Rabi [3]

$$E = \Delta U \left[-\frac{1}{2(2I+1)} - \frac{g_n m x}{g_e + g_n} \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{4mx}{2I+1} + x^2} \right].$$

ΔU est le dédoublement en champ nul, I le spin nucléaire égal à 1 pour l'azote, g_e et g_n les facteurs g électronique et nucléaire par rapport au magnéton

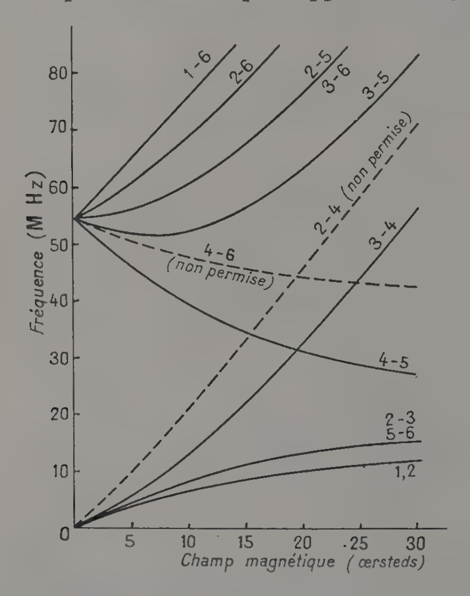


Fig. 1. — Fréquences des transitions du 1er ordre de $ON(SO_3)_2$ déterminées par la formule de Breit-Rabi. Les courbes en pointillé correspondent à 2 transitions interdites au 1er ordre.

de Bohr μ_B. Le paramètre $x = (g_e + g_n)\mu_B H_0/\Delta U$ est essentiellement une mesure de l'intensité du champ magnétique statique H_0. Le nombre quantique magnétique m se rapporte au moment angulaire total $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. En utilisant les valeurs expérimentales [4] de 54,7 Mc pour ΔU et 2,0023 pour g_e, les fréquences des transitions du 1er ordre peuvent être évaluées et sont portées sur la figure 1 en fonction du champ magnétique.

Llyod et Pake [5] ont étudié comment la largeur de raie et le paramètre de relaxation pour la transition 3-4 variaient en fonction de la concentration. Ils ont trouvé que pour des concentrations inférieures à 0,005 mol/l, la largeur de raie était déterminée par le processus de relaxation et avait une valeur limite de 1,36 mc. Les résultats obtenus dans la présente expérience indiquent qu'il est raisonnablement précis de décrire toutes les transitions avec une seule largeur de fréquence valant 2,06 mc aux concentrations employées. Cela correspond à un temps de relaxation $T_1 = 1,54 . 10^{-7}$ sec.

Appareillage et technique expérimentale. — La figure 2 est un schéma d'ensemble de l'appareil utilisé dans ces expériences. Le champ magnétique statique est obtenu avec une paire de bobines d'Helmholtz de diamètre 12″, fournissant un champ de 100 œrstedt/ampère. L'alimentation du courant se fait à travers un helipot entraîné par un moteur de 4 ohms, à partir d'un ensemble de 4 batteries de réserve ; ce qui fournit ainsi un balayage linéaire du champ à quelques pour cents près.

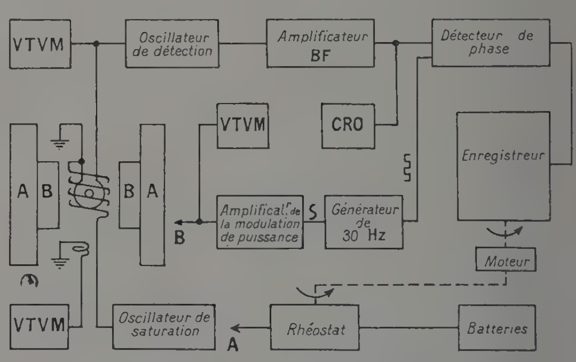


Fig. 2. — Bloc diagramme de l'appareillage expérimental.

A cause de la faible concentration de l'échantillon, les signaux étaient faibles et une technique de modulation du champ a dû être utilisée. Cette modulation est fournie par une petite paire de bobines d'Helmholtz travaillant à 30 cycles.

La résonance d'absorption est observée avec un détecteur de résonance magnétique du type oscillateur Colpitts qui peut fonctionner à des niveaux suffisamment bas de radiofréquence pour éviter la saturation dans un domaine de fréquence compris entre 10 et 65 mc. Le signal basse fréquence est amplifié et transmis à un détecteur de phase sensible [6] travaillant à 30 cycles/sec. Le signal continu est ensuite enregistré avec synchronisation sur l'hélipot. La dérivée première de la ligne d'absorption est ainsi tracée en fonction de l'inten-

sité du champ magnétique statique. Ces courbes sont ensuite intégrées par un analyseur différentiel mécanique pour obtenir la vraie forme de la raie d'absorption.

Un second oscillateur Colpitts est utilisé pour obtenir le champ saturant de radiofréquence. Dans un intervalle de fréquence s'étendant de 11 à 35 mc, des champs de près de 5 œrstedts ont été obtenus avec des voltages d'environ 1 000 volts de valeur quadratique moyenne sur les bobines de self. L'étalonnage du champ en intensité se fait suivant le procédé décrit par Lloyd et Pake [5]. La connaissance du voltage aux bornes de la bobine et celle de la self induction permettent de calculer l'intensité du champ pourvu que l'on connaisse le rapport champ magnétique sur courant pour la bobine. Ce rapport est mesuré en fréquence nulle en utilisant la bobine pour fournir le champ statique dans une autre expérience de résonance. Le même facteur est utilisé en radiofréquence avec l'hypothèse que l'effet de peau n'altère pas beaucoup la distribution de courant. Le voltage de la bobine est mesuré avec un voltmètre à lampes sur la tension induite dans une boucle. Les intensités de champ magnétique déterminées de cette manière ne sont pas considérées plus précises qu'à un facteur 2 près. Les fréquences des 2 oscillateurs sont mesurées avec un fréquencemètre hétérodyne piloté par quartz ; le balayage du champ magnétique est contrôlé avec des résonances sur le radical libre DPPH dont on connaît le facteur g : 2,0037. Les 2 champs de radiofréquence sont orientés perpendiculairement au champ statique de sorte que seules les transitions π sont excitées. En plus, le champ saturant est placé perpendiculairement à la bobine de détection de manière à éviter la détérioration du détecteur de fréquence et à minimiser le bruit. Des échantillons de peroxylamine disulfonate de potassium furent dissous dans une solution 0,1 normale de CO_3Na_2. Un pH de 10 à 12 fut nécessaire pour éviter la décomposition du radical libre. Un volume d'échantillon de 3 cm³ fut utilisé.

Les résonances sont observées à une fréquence de détection fixe en fonction de l'intensité du champ statique pour diverses valeurs de l'amplitude et de la fréquence du champ saturant. Plusieurs paires de transitions ont été étudiées. Un essai fut fait d'observer la résonance en fonction de la fréquence en laissant constants le champ magnétique statique et la fréquence de saturation. Malheureusement le détecteur de résonance n'aurait pas une sensibilité constante sur tout l'intervalle de fréquence nécessaire.

Théorie. — Un traitement théorique de ces expériences de double résonance peut être effectué en utilisant la matrice densité [7]. Comme le système peut être décrit correctement avec un seul temps de relaxation, la matrice densité est supposée satisfaire à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}\,\rho]/i\hbar - (\rho - \rho^0)/T_1 \qquad (1)$$

où $\mathcal{H}$ est l'Hamiltonien du système et où

$$\rho^0 = e^{-\mathcal{H}_0/kT}/\mathrm{Tr}\, e^{-\mathcal{H}_0/kT}.$$

est le facteur de Boltzmann normalisé décrivant l'équilibre thermique en présence du seul champ statique H_0. Le problème peut être grandement simplifié en traitant seulement 3 des niveaux d'énergie. Ceci correspond au cas où les 2 transitions en question ont un niveau d'énergie commun et où en plus toutes les fréquences de transition sont séparées et distinctes. Dans les cas où il n'y a pas de niveau commun, nous nous attendons à ce qu'il n'y ait pas d'interaction avec le champ de saturation. L'expérience confirme ce fait.

Posons $E_3 < E_2 < E_1$ et appelons

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n.$$

Supposons maintenant qu'un champ de saturation $2H_s \cos \omega_s t$ est appliqué le long de l'axe des y au voisinage de la fréquence ω_{23} et qu'un faible champ de détection $2H_d \cos \omega_d t$ est appliqué le long de l'axe des x, au voisinage de la fréquence ω_{12}. L'Hamiltonien devient

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'(t) \\ &= \mathcal{H}^0 - 2H_d\, m_x \cos \omega_d t - 2H_s\, m_y \cos \omega_s t \qquad (2)\end{aligned}$$

où

$$\vec{m} = -g_e\, \mu_s\, \vec{S} + g_n\, \mu_\beta\, \vec{I} \qquad (3)$$

est l'opérateur moment magnétique. $\mathcal{H}^0$ détermine le comportement des 3 niveaux d'énergie en fonction du champ statique H_0.

Introduisons la matrice de déviation $\sigma = \rho - \rho^0$ et prenons les éléments de matrice entre les états non perturbés donnés par $\mathcal{H}^0$. L'équation (1) devient.

$$\begin{aligned}\hbar\left[\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{mn} + a\right]\sigma_{mn} \\ = i(\rho^0_m - \rho^0_n)\,\mathcal{H}'_{mn} - i\sum_{k=1}^{3}(\mathcal{H}'_{mk}\,\sigma_{kn} - \sigma_{mk}\,\mathcal{H}'_{kn}) \qquad (4)\end{aligned}$$

où $a = 1/T_1$.

Cette équation est résolue approximativement en supposant

$$\sigma_{mn} = R_{mn} + A_{mn}\, e^{i\omega_d t} + C_{mn}\, e^{i\omega_s t} + J_{mn}\, e^{i(\omega_s+\omega_d)t} \qquad (5)$$

+ conjuguées hermitiques.

Nous introduisons volontairement seulement des termes dont la dépendance en fréquence conduira à un comportement de résonance des amplitudes. Le terme $e^{i(\omega_s+\omega_d)t}$ décrit la corrélation de phase entre les états 1 et 3. Des substitutions dans l'équation 5 montrent que les seuls termes importants

sont R_{11}, R_{22}, R_{33}, A_{21}, C_{32}, J_{31} et leurs conjugués hermitiques. Nous nous intéressons à la composante de la susceptibilité magnétique à la fréquence ω_d qui est définie par l'équation

$$m_x(t) = 2R_e\,[\varkappa_d\, H_d\, e^{i\omega_d t}] \qquad (6)$$

où R^e signifie partie réelle. Comme $m_x(t)$ est aussi donné par la trace de $m_x\rho$, nous pouvons écrire aussi

$$m_x(t) = T_r\,[m_x\, A\, e^{i\omega_d t} + \text{Conjugué hermitique}] \qquad (7)$$

ou

$$m_x(t) = 2R_e\, A_{21}\,(m_x)_{12} \qquad (8)$$

Comparant (6) et (8), il suit que

$$\varkappa_d = \varkappa' - i\varkappa'' = A_{21}\,(m_x)_{12}/H_d. \qquad (9)$$

L'ensemble des équations simultanées pour les 12 facteurs importants d'amplitude peut être résolu facilement pour obtenir A_{21} si on se sert explicitement des conditions

$$H_s \gg H_d.$$

La notation suivante est introduite

$$\Omega = (\omega_s - \omega_{23})/2 + \omega_d - \omega_{12} = y/2 + x$$

$$2\gamma = [(\omega_s - \omega_{23})^2 + 4F^2/T_1^2]^{1/2} = [y^2 + 4F^2/T_1^2]^{1/2}$$

$$z = \omega_s + \omega_d - \omega_{13} = x + y \qquad (10)$$

$$F^2 = |(m_y)_{23}|^2\, H_s^2\, T_1^2/\hbar^2$$

$$k = |(m_x)_{12}|^2\,(\rho_2^0 - \rho_1^0)T_1/\hbar$$

$$B = (\rho_3^0 - \rho_2^0)/(\rho_2^0 - \rho_1^0) \approx \omega_{23}/\omega_{12}.$$

La partie imaginaire, ou d'absorption, de la susceptibilité peut alors être écrite :

$$\varkappa_d''/k = \frac{1 + (\gamma^2 + \Omega^2)T_1^2 + 2\Omega(\gamma^2 - F^2/T_1^2)^{1/2}\, T_1^2}{[1 + (\gamma + \Omega)^2\, T_1^2]\,[1 + (\gamma - \Omega)^2\, T_1^2]} \qquad (11)$$

$$+ BF^2 \frac{3 + 3F^2 + \Omega^2\, T^2}{[1 + 4\gamma^3\, T_1^2]\,[1 + (\gamma + \Omega)^2\, T_1^2]\,[1 + (\gamma - \Omega)^2\, T_1^2]}.$$

A la limite d'intensité nulle pour le champ de saturation ($F = 0$), cette expression se réduit à la susceptibilité d'absorption habituelle $1/(1 + x^2T_1^2)$. Pour de grandes intensités de champ de saturation, l'équation (11) prédit des pointes à $\Omega = \gamma$ et $\Omega = -\gamma$ ayant un rapport d'intensité de

$$(2\gamma + y)^2/(2\gamma - y)^2.$$

La condition déterminant la position des pointes peut être aussi posée sous la forme $zx = F^2/T_1^2$. Cette situation est très proche de celle décrite par Javan [8].

Discussion des résultats. — La figure 3 montre le comportement de la résonance d'absorption de la transition 3-4 à 40,03 mc en fonction du champ magnétique pour diverses fréquences du champ de saturation entre 27-31 mc. Les positions relatives et les intensités sont en accord avec les prédictions théoriques. La figure 4 montre la superposition d'un certain nombre de courbes théoriques pour diverses intensités du champ saturant, sur l'une des courbes expérimentales de la figure 3. L'accord est très bon si l'on tient compte de l'erreur expérimentale dans la détermination de l'intensité du champ de saturation. Un comportement semblable à celui montré sur la figure 3 a été observé pour d'autres paires de transition. Si les 2 fréquences appliquées deviennent résonnantes à la même valeur du champ magnétique, la résonance observée apparaît comme un doublet symétrique avec une séparation proportionnelle à l'intensité du champ saturant. Pour d'autres conditions des fréquences appliquées, une des pointes est plus grande que l'autre.

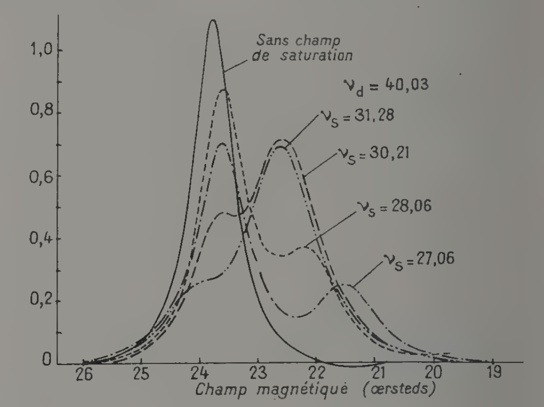


FIG. 3. — Courbe d'absorption expérimentale de la transition 3-4 tracée en fonction du champ magnétique pour plusieurs fréquences du 2e champ de radiofréquence qui sature la transition 4-5. La fréquence du faible champ de détection est fixée à 40,03 MHz. L'amplitude du champ de saturation est approximativement 2 œrsteds. Les fréquences sont MHz.

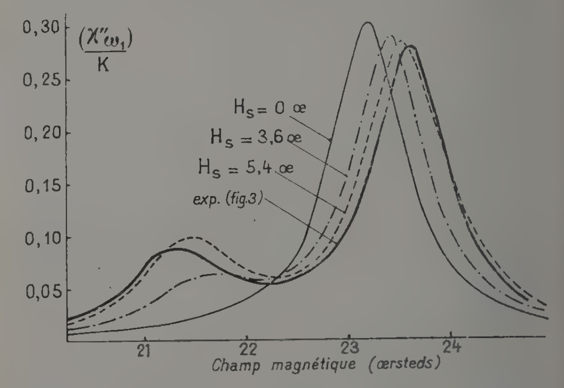


FIG. 4. — Courbes de champ magnétique de (l'équation 11) pour 3 valeurs de l'amplitude du champ saturant dans le cas $\nu_d = 40$ mc et $\nu_s = 27$ mc. La courbe renforcée est l'une des résonances expérimentales montrées dans la figure 3.

L'autre composante apparaît à un champ déterminé approximativement par la condition $\omega_{13} = \omega_s + \omega_d$. Le déplacement réel à partir de la position de la résonance non saturée est plus grand, par un facteur déterminé par l'intensité du champ saturant. La composante prépondérante est déplacée de même dans la direction opposée. Le fait que la résonance non saturée ne soit pas située près du centre du doublet de la figure 3 est attribué à une erreur systématique. La figure 1 montre que cette courbe devrait être centrée à 23,25 œrstedt.

Deux expériences méritent une mention spéciale. Dans l'un des cas, la transition 3-4 est saturée à 11,69 mc tandis que la transition 4-5 est observée à 38,84 mc. Dans l'autre cas, la transition 5-6 est saturée à 11,69 mc tandis que la transition 4-5 est observée à 34,52 mc. Dans les deux expériences, la résonance observée apparaît comme considérablement élargie mais ne montre pas de dédoublement. Ce comportement résulte de l'équation 11 et est associé à la lente variation de ω_{35} et ω_{36} avec le champ dans le domaine d'intensité de champ utilisé.

Les aires intégrées des courbes expérimentales et théoriques indiquent des augmentations atteignant 40 %. Cette valeur est plus grande que l'augmentation maximum obtenue à partir d'un calcul du changement de la différence de population. Toutefois, dans une expérience de balayage du champ, le degré de saturation ne reste pas constant de sorte que des simples arguments de population ne doivent pas convenir.

Conclusion. — Plusieurs auteurs [8, 9, 10] ont récemment mis en évidence à propos de la théorie des masers à 3 niveaux le fait que les effets de cohérence de phase peuvent devenir importants quand la radiofréquence appliquée est suffisamment intense pour supprimer les effets de relaxation spin-spin. Bien que ces effets soient négligeables dans la plupart des masers à l'état solide où le temps de relaxation spin-spin T_2 est très petit devant le temps de relaxation spin-réseau T_1, ils sont inévitables dans des systèmes comme l'ion péroxylamine disulfonate où $T_1 = T_2$. Le traitement d'un système à 3 niveaux donné par Javan [8] peut être appliqué, après une légère modification, au problème décrit dans cette note. Les résultats sont complètement équivalents à ceux de l'équation 11. La méthode de Javan a l'avantage de décrire explicitement la contribution des effets à double quanta.

On peut aussi signaler que les expériences de double résonance décrites dans cette note ont un rapport très étroit avec les expériences de modulation résonnante faites par Autler et Townes [11] sur la molécule OCS.

RÉFÉRENCES

[1] Burgess (J. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 608.
[2] Burgess (J. H.) et Norberg (R. E.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 752.
[3] Breit (G.) et Rabi (I. I.), *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2082.
[4] Townsend (J.), Weissman (S. I.) et Pake (G. E.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 606.
[5] Lloyd (J. P.) et Pake (G. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 579.
[6] Shuster (N. A.), *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 254.
[7] Wangsness (R. K.) et Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 728.
[8] Javan (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1579.
[9] Glogston (A. M.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 271.
[10] Butcher (P. N.), Technical Report n° 155-1, Dec. 1957 Stanford Electronics Laboratories, Stanford University.
[11] Autler (S. H.) et Townes (C. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 703.

DISCUSSION

M. Abragam. — Pourquoi utilisez-vous pour P un seul temps de relaxation ?

J. H. Burgess. — C'est un travail ancien, antérieur aux théories de Bloch-Redfield.

RÉSONANCES HERTZIENNES DU NIVEAU n = 4 DE L'ATOME D'HÉLIUM UNE FOIS IONISÉ

par G. W. SERIES et W. N. FOX
(Clarendon Laboratory, Oxford)

Résumé. — On étudie les transitions dipolaires électriques entre les états magnétiques des niveaux $4S_{1}/_{2}$ et $4P_{1}/_{2}$ de l'hélium ionisé He^{+} en vue de mesurer le déplacement LAMB de ces niveaux. Les ions excités sont produits dans une décharge à basse pression. Les résonances sont détectées par le changement d'intensité qu'elles produisent sur l'émission de la raie 4 686 Å qui correspond à la transition spectrale $n = 4 \rightarrow n = 3$.

On utilise une cavité résonnante accordée sur 2 000 Mc/s. On traverse les résonances par balayage de champ magnétique à fréquence constante.

Abstract. — Electric dipole transitions between the magnetic states of the levels $4S_{1}/_{2}$, $4P_{1}/_{2}$ of singly ionised helium are being studied, with a view to measuring the Lamb shift.

The excited ions are produced in a glow discharge, resonances being detected by changes in intensity of the line λ 4 686, which arises from the optical transition $n = 4 \rightarrow n = 3$.

A tuned cavity resonating at about 2 000 Mc/s is used, the electric dipole resonances being swept through by varying a magnetic field.

Introduction. — Il est rappelé que les études détaillées du spectre de l'hydrogène et de l'hélium ionisé ont montré l'insuffisance des théories de mécanique quantique à moins de tenir compte de l'électrodynamique quantique.

Les mesures précises du Lamb Shift fournissent un test précis de l'électrodynamique. Dans l'hélium ionisé les niveaux $n = 3$ et $n = 4$ ont été étudiés en spectroscopie par des méthodes interférométriques.

Les expériences décrites ici ont pour but l'étude plus précise du Lamb Shift dans les niveaux $n = 4$, c'est-à-dire de l'intervalle $4S_{1}/_{2} — 4P_{1}/_{2}$.

Les ions sont produits dans les niveaux $4S_{1}/_{2}$ et $4P_{1}/_{2}$ par une décharge produite dans l'hélium à une pression d'une fraction de millimètre de mercure. Des transitions dipolaires électriques sont induites entre les différents états magnétiques des niveaux, les résonances étant détectées par le changement de l'intensité de la raie bleue λ = 4 686 Å provenant de la transition $n = 4 \rightarrow n = 3$. La détection de ces résonances est possible puisque l'on sait que dans certaines conditions, une décharge peut produire dans l'hélium davantage d'ions dans l'état $4S_{1}/_{2}$ que dans l'état $4P_{1}/_{2}$.

Principe de la méthode. — La figure 1 montre le diagramme des niveaux d'énergie pour la transition $n = 4 \rightarrow n = 3$, calculé d'après la théorie de Dirac avec les corrections de l'électrodynamique. Elle montre également la structure fine prévue pour la raie 4 686, les hauteurs des composantes étant proportionnelles aux probabilités relatives de transition. Il apparaît qu'il n'y a pas de désaccord entre ces probabilités de transition et les intensités observées sauf pour deux composantes provenant du niveau $4S_{1}/_{2}$. Lorsque la pression et la densité de courant sont faibles, l'intensité de ces composantes est plus forte que l'intensité prévue avec l'hypothèse d'une égale population dans tous les

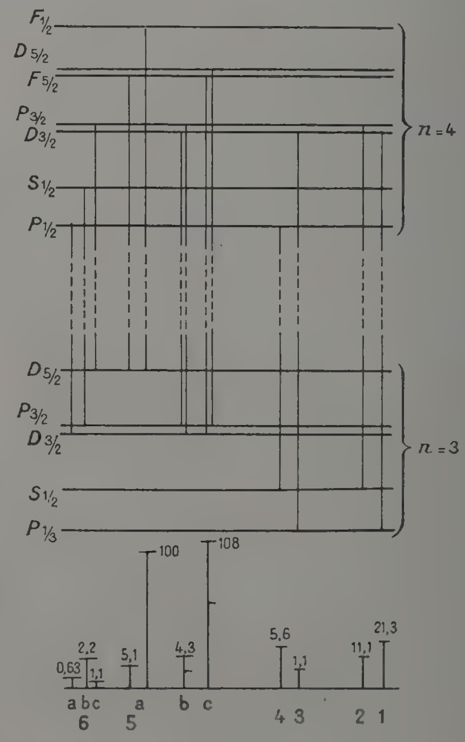


FIG. 1. — Diagramme des termes $n = 4 \rightarrow n = 3$ He^{+}_{e} λ 4 686.

niveaux. Herzberg [1] et Series [2] expliquent cette intensité anormale par une population cinq fois plus élevée du niveau $4S_{1}/_{2}$.

L'inégalité de population provient probablement de la durée de vie anormalement courte de l'ion excité, qui, lors d'une décharge à basse pression, peut être plus courte que l'intervalle entre collisions. Puisque le photon s'échappe, un équilibre statistique n'est pas établi. Herzberg [1] a proposé une explication de ces inégalités de population sur cette base.

Méthode. — L'intervalle $4S_{1}/_{2} — 4P_{1}/_{2}$ est supposé être d'environ 2 000 Mc/s, de sorte que l'application d'un champ oscillant à cette fréquence peut causer des transitions entre les niveaux. Puisque, de plus, le passage de $4P_{1}/_{2}$ à $3S_{1}/_{2}$ est environ 20 fois plus rapide que de $4S_{1}/_{2}$ à $3P_{1}/_{2}$, la transition hertzienne produira une modification de l'intensité de la lumière émise. A la résonance, l'intensité des composantes $6a$ et 4 augmentera alors que l'intensité de $6b$ et 3 diminuera. On a estimé que ces modifications d'intensité se combineront pour produire un changement de 0,1 % de l'intensité de 4 686 Å lors de la résonance.

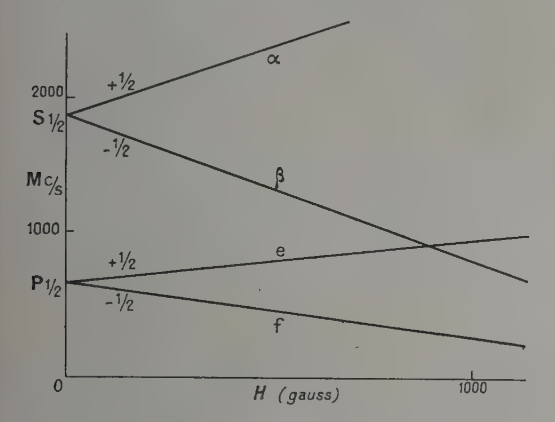


FIG. 2. — États $4S_{1/2}$, $4P_{1/2}$, avec champ magnétique.

Les résonances entre les différents états magnétiques sont produites en appliquant un champ de fréquence fixe et en variant le champ magnétique. La figure 2 montre l'énergie des états en fonction du champ magnétique, en prenant pour valeur supposée de l'intervalle $4S_{1}/_{2} — 4P_{1}/_{2}$ le Lamb Shift théorique. Les niveaux sont appelés α, β, e, f, suivant les conventions de Lamb [3]. Les transitions dipolaires électriques permises sont celles qui correspondent, entre les états S et P, à $\Delta M_J = 0$ ou $\pm$ 1. Ces transitions sont montrées en fonction du champ magnétique sur la figure 3.

La gamme de fréquence de notre oscillateur et le champ magnétique que l'on peut disposer limitent les investigations initiales à l'aire encadrée. Dans cette région on trouve la résonance cyclotron des électrons qui a été observée. Sa largeur de raie est de 50 à 100 gauss, plutôt moins que celle attendue pour la résonance atomique.

Dans les premières expériences, on a étudié les transitions αf, αe pour lesquelles $\Delta M_J = \pm 1$. Dans

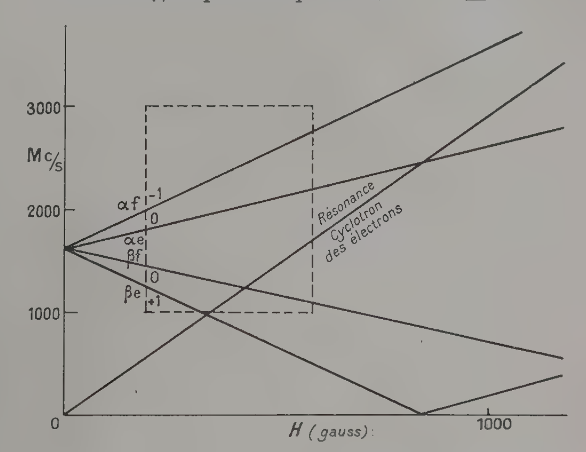


FIG. 3. — Fréquence de résonance en fonction du champ.

ces transitions le vecteur électrique du champ de radiofréquence est perpendiculaire au champ constant.

A cause de la difficulté expérimentale de faire varier la fréquence en gardant la puissance constante une fréquence fixe est employée et les résonances sont décrites en faisant varier le champ magnétique. Cette variation de champ produit des effets indésirables en modifiant le régime de décharge. Ces effets sont particulièrement importants puisque la largeur de la résonance est estimée à plus de 100 gauss. Beaucoup d'efforts ont été déployés pour essayer de supprimer cet effet.

Les changements d'intensité de $\lambda = 4\,686$ sont observés au moyen d'un photo-multiplicateur E. M. I. sensible au bleu qui est protégé du champ magnétique au moyen d'un blindage en mu-métal.

Puisque le signal attendu est faible, une détection de phase est employée. Les paramètres que l'on peut moduler sont 1) fréquence du champ de radiofréquence ; 2) amplitude du champ de radiofréquence ; 3) champ magnétique constant.

La première méthode n'est pas possible avec notre appareillage, alors que la dernière est difficile avec les bobines d'Helmholtz employées. On se sert donc d'une modulation d'amplitude en ondes carrées de la radiofréquence.

Un enregistreur « Evershed et Vignoles » est branché à la sortie du détecteur de phase, la largeur de bande du système étant variable de 10 c/s à 0.1 c/s.

Expérience. — La figure 4 montre schématiquement le montage expérimental. La décharge est produite à l'intérieur d'une cavité accordable. La raie 4 686 est isolée par un spectrographe autocollimateur à grande ouverture. Il n'était pas possible d'employer un filtre interférentiel à cause de la proximité d'une raie d'arc très intense de l'hélium éloignée de 20 Å approximativement.

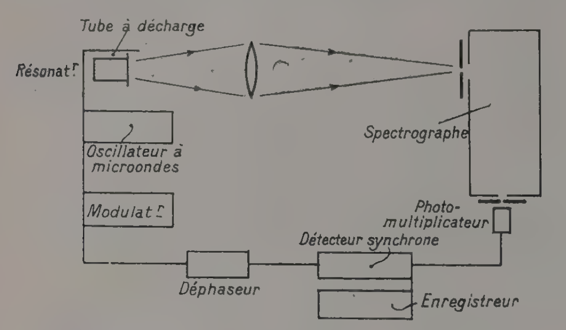


FIG. 4. — Diagramme d'ensemble de l'appareil.

Un pont optique a été quelquefois employé pour diminuer le signal parasite dû à la modification du régime de la décharge. Pour cela, la sortie d'un second photomultiplicateur qui reçoit une partie de la lumière totale de la décharge est opposée au signal du photomultiplicateur recevant la radiation 4 686. Il aurait été préférable d'opposer une autre raie d'étincelle au lieu de la lumière totale pour éliminer les effets parasites mais aucune de ces raies ne se trouve dans une région spectrale facilement accessible.

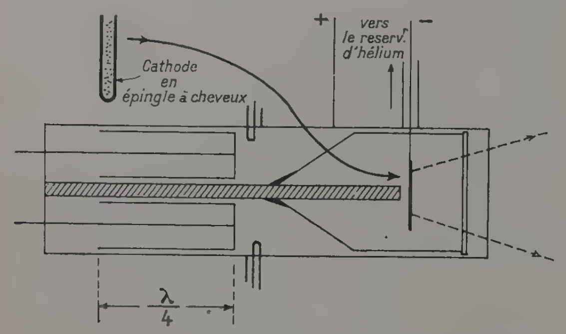


FIG. 5. — Résonateur et tube à décharge.

Le premier système d'électrode pour la décharge était constitué par une cathode formée par une épingle à cheveu en fil d'aluminium située juste au delà de la terminaison du conducteur central du résonateur coaxial, lequel forme l'anode. Un système à vide était construit autour de cet arrangement au moyen de scellement cuivre-verre, comme le montre la figure 5. Le courant était maintenu à moins d'un milliampère et la décharge lumineuse apparaissait comme une ligne partant du centre de la boucle. La tache anodique était assez erratique et en même temps l'oscillateur était instable. Seule une série de mesures a pu être menée à bien.

Des résonances ont été observées aux positions prévues pour les transitions αf et αe, les intensités relatives et les largeurs étant celles attendues. Différents systèmes de cathode ont été essayés sans succès. Un second système s'est trouvé être trop sensible au changement de champ magnétique. On a décidé d'employer un troisième type de tube à décharge fonctionnant dans des champs magnétiques plus élevés. Dans de tels champs les modifications relatives de la décharge, lorsque le champ magnétique varie pour décrire une résonance, ont été diminuées. La décharge excitée par un oscillateur à 14 Mc/s est maintenant produite à l'intérieur d'un tube de verre placé à l'intérieur de la cavité. Cet arrangement semble être satisfaisant pour les champs de 2 k/gauss. Les détails essentiels sont

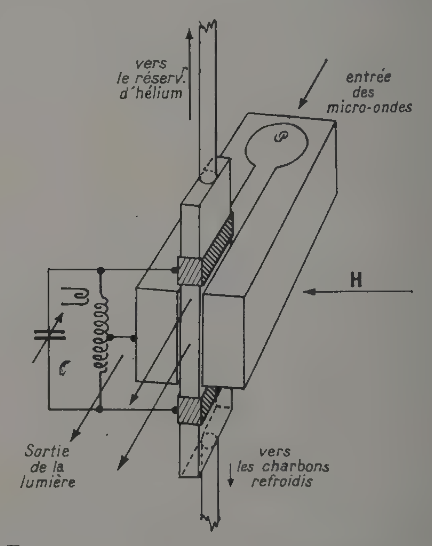


FIG. 6. — Résonateur et tube à décharge.

représentés sur la figure 6. Un tube sans électrode de section rectangulaire est ajusté dans la fente du résonateur. Celui-ci est accordé à l'aide d'une baguette de quartz. La décharge est excitée par capacité à travers deux électrodes en feuille de cuivre. Les impuretés de l'hélium sont éliminées à l'aide de 2 pièges à charbon refroidi, en amont et en aval du tube à décharge. Plusieurs séries de mesures ont été faites qui montrent différents types de résonance mais il y a également de grands effets de bruit de fond.

Afin d'augmenter l'amplitude du signal cherché, nous projetons d'isoler au moyen d'un interféro-

mètre Perot et Fabry les composantes de la raie 4 686 Å qui sont le plus affectées par la transition hertzienne. Celles des composantes qui ne sont pas affectées par la résonance pourront servir comme signal de référence.

RÉFÉRENCES

[1] Herzberg (G.), *Z. Physik*, 1956, **146**, 269.
[2] Series (G. W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **226**, 377.
[3] Lamb (W. E.) et Retherford (R. C.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 4, 549-572.

DISCUSSION

A. Kastler. — Ne peut-on pas appliquer la technique de Javan à la mesure du déplacement de Lamb en irradiant de l'hydrogène atomique avec la raie 1 215 Å de He^+, qui est proche de Lyman α, et en complétant la différence de fréquence par un champ de radiofréquence ?

G. W. Series — Les largeurs de raies dans une telle expérience seraient la largeur Doppler de la source. C'était précisément la largeur Doppler qui limitait la précision des mesures optiques.

EXPÉRIENCES DE DOUBLE RÉSONANCE DANS L'ÉTAT EXCITÉ 4 $^2P_{3/2}$ DE L'ATOME ^{23}Na

Par H. KRÜGER et K. SCHEFFLER,
Université de Tübingen.

Résumé. — A l'aide de la méthode de double résonance, nous avons mesuré dans l'état excité 4 $^2P_{3/2}$ de l'atome ^{23}Na les fréquences des transitions hyperfines. Des trois transitions prévues les deux plus intenses ont été observées à 19,6 MHz et à 9,5 MHz.

D'après les intensités théoriquement prévues, on doit les attribuer aux transitions $F = 3 \rightarrow F = 2$ et $F = 2 \rightarrow F = 1$. La largeur de raie, extrapolée pour une amplitude nulle du champ de radiofréquence, correspond à 3,6 MHz. On en déduit la durée de vie du niveau 4 $^2P_{3/2}$ qui est trouvée égale à $0{,}9 . 10^{-7}$ sec.

Dans l'état 4 $^2P_{3/2}$ le rapport de l'écartement des résonances à leur largeur est plus favorable que dans l'état 3 $^2P_{3/2}$ qui a fait l'objet d'investigations de Sagalyn et de Rabi. La valeur du moment quadrupolaire du noyau ^{23}Na calculée à partir de nos mesures est $(0{,}13 \pm 0{,}04) . 10^{-24}$ cm^2.

Inhaltsübersicht. — Mit Hilfe der Doppelresonanzmethode wurden im angeregten 4 $^2P_{3/2}$-Zustand des ^{23}Na-Atoms Hochfrequenzresonanzübergänge gemessen. Von den drei zu erwartenden Uebergängen wurden die beiden stärksten bei 19,6 MHz und 9,5 MHz gefunden, die auf Grund der theoretischen Intensitäten als Uebergänge $F = 3 \rightarrow F = 2$ und $F = 2 \rightarrow F = 1$ gedeutet wurden. Die Linienbreite der Uebergänge ergab sich, extrapoliert auf die Hochfrequenzfeldstärke Null, zu 3,6 MHz ; die daraus errechnete Lebensdauer des angeregten 4 $^2P_{3/2}$-Zustands beträgt $0{,}9\ 10^{-7}$ sec. Wegen des günstigeren Verhältnisses von Linienabstand zu Linienbreite ist in dem 4 $^2P_{3/2}$-Zustand die Auflösung der beiden Hochfrequenzübergänge wesentlich besser als in dem 3 $^2P_{3/2}$-Zustand, der bisher von Sagalyn und Rabi und Mitarbeitern untersucht wurde. Das aus den Messungen errechnete Quadrupolmoment des ^{23}Na-Kernes beträgt

$$(0{,}13 \pm 0{,}04)\ 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

Nous nous proposons de rendre compte des résultats des mesures des intervalles hyperfins d'atomes dans l'état excité, à l'aide d'une méthode de résonance double. Le but de ces mesures était le calcul du moment quadrupolaire électrique à partir de ces intervalles. Cela exige d'effectuer ces mesures sur des états excités chaque fois qu'à l'état fondamental la répartition des charges de la couche électronique possède une symétrie sphérique, car dans ce cas le moment quadrupolaire électrique ne se manifeste pas dans la structure hyperfine.

Les atomes à étudier sont illuminés dans une cellule à résonance (corne de Wood par exemple) par une raie d'absorption optique polarisée linéairement. Le rayonnement de fluorescence ainsi excité n'est pas isotrope généralement. Si le niveau excité possède une structure hyperfine résultant du couplage du moment nucléaire avec le moment électronique, il est possible d'induire des transitions dipolaires magnétiques entre les niveaux hyperfins F et $F \pm 1$ conformément à la règle de sélection $\Delta F = \pm 1$, en imposant un champ magnétique oscillant de fréquence ν telle qu'à la résonance on ait $h\nu = E_F - E_{F\pm1}$. Le changement de l'orientation du moment électronique $\vec{J}.\hbar$ par rapport au moment nucléaire $\vec{I}.\hbar$ qui en résulte, se traduit par une modification du diagramme de rayonnement de la lumière de fluorescence ; l'anisotropie diminue. L'enregistrement de l'intensité de la lumière de fluorescence émise dans la direction du vecteur électrique de la lumière incidente, en variant de manière continue la fréquence du champ magnétique, met en évidence les résonances de haute fréquence des transitions dipolaires magnétiques permises entre les niveaux hyperfins. Le champ magnétique oscillant peut être parallèle ou perpendiculaire au vecteur électrique de la lumière incidente. Les variations d'intensités absolues et relatives des raies de résonance dépendent de l'orientation du champ magnétique oscillant. Cette méthode expérimentale, par son grand pouvoir de résolution est de loin supérieure aux méthodes interférométriques ; elle se rattache aux idées de Bitter [1] et Brossel et Kastler [2] et fut appliquée pour la première fois par Brossel et Bitter [3] à l'étude de l'effet Zeeman du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure.

La largeur des résonances haute fréquence, dans des conditions appropriées, n'est conditionnée que par la durée de vie de l'état excité. Cette largeur « naturelle » $\Delta\nu_n$ est la limite inférieure de la largeur de la raie. Les conditions d'application de la méthode décrite sont : 1° Les intervalles hyperfins $(E_F - E_{F\pm1})/h$ doivent être supérieurs à $\Delta\nu_n$. 2° La force d'oscillateur f de la raie optique utilisée ne doit pas être trop petite, afin que cette raie soit suffisamment intense dans l'émission de la source

et dans le rayonnement de fluorescence. La valeur minimum de f pour laquelle des mesures purent être effectuées, est de $1{,}6 . 10^{-4}$.

Pendant ces dernières années, de nombreuses recherches, basées sur cette méthode, furent effectuées [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Les montages optiques uti-

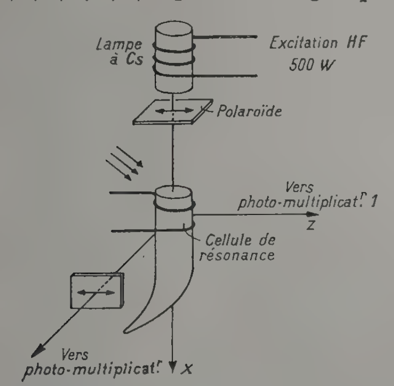


FIG. 1. — Montage optique pour la mesure des résonances hyperfines de l'état $7^2\ P_{3/2}$ de l'atome Cs.

lisés pour ces recherches sont tous analogues. La figure 1 présente le montage utilisé par Althoff [6] pour les mesures sur le Cs. L'utilisation de deux photomultiplicateurs pour la mesure de l'intensité de la lumière de fluorescence, disposés suivant des directions perpendiculaires entre elles, et perpendiculaires à la direction de la lumière incidente, s'avéra inutile. Dans la suite, on n'utilisa plus qu'un seul photomultiplicateur, car le bruit de la source était si faible que l'on put se dispenser de cette compen-

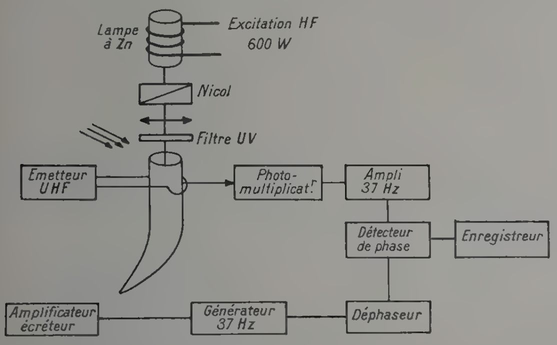


FIG. 2. — Montage pour la mesure des résonances de l'état $4^3\ P_1$ de l'atome Zn.

sation. La figure 2 présente le montage avec lequel furent effectuées les mesures sur le zinc [10]. Pour augmenter le rapport signal/bruit, les divers chercheurs ont utilisés, à l'exception de Sagalyn, une méthode de modulation employant des amplificateurs à bande étroite, des détecteurs de phase, et des milliampèremètres enregistreurs. La figure 2 montre ce montage électronique. Dans cette méthode, l'amplitude de l'onde HF qui induit les transitions dipolaires magnétiques est modulée en impulsions rectangulaires à basse fréquence. Ainsi se trouve modulée l'intensité de la résonance. Le signal du photomultiplicateur est amplifié dans un amplificateur à bande étroite d'une largeur de bande de 1 à 10^{-2} c/s, puis enregistré pendant que l'on balaie de façon continue la fréquence de l'émetteur

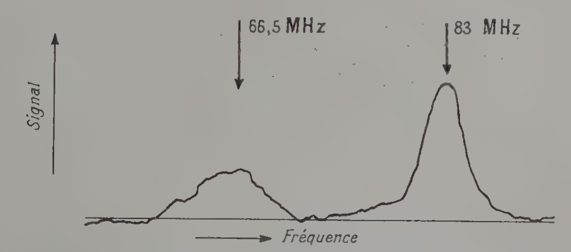


FIG. 3. — Partie de l'enregistrement des signaux des résonances hyperfines de l'état $7^2\ P_{3/2}$ de ^{133}Cs. Amplitude de champ HF environ 1 œrsted.

dans la région de résonance. Sur la figure 3 on voit un tel enregistrement de deux résonances relatives à l'état excité $7\ ^2P_3/_2$ de l'atome de Cs. La figure 4

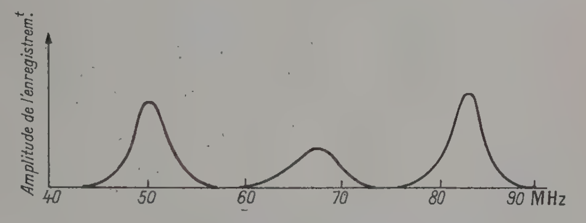


FIG. 4. — Enregistrement complet État $7^2\ P_{3/2}$ des ^{133}Cs.

présente les 3 résonances de cet état, permises d'après la règle de sélection $\Delta F = \pm 1$, et la figure 5 montre le même spectre à forte puis-

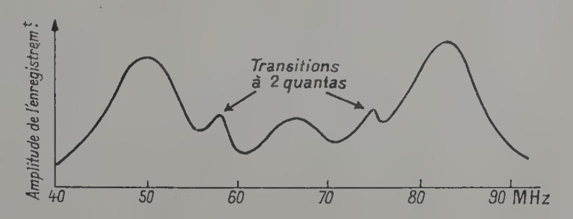


FIG. 5. — Même enregistrement pour amplitude HF de 5 œrsteds.

sance HF faisant apparaître les transitions à deux quanta. La figure 6 montre l'enregistrement d'une transition HF de l'atome ^{67}Zn dans l'état $4\ ^3P_1$. Malgré la faible valeur de f de la raie optique utilisée ($1{,}6 . 10^{-4}$) un rapport signal/bruit d'environ 40 put

être atteint pour les deux transitions haute fréquance de cet état excité. La figure 7 montre

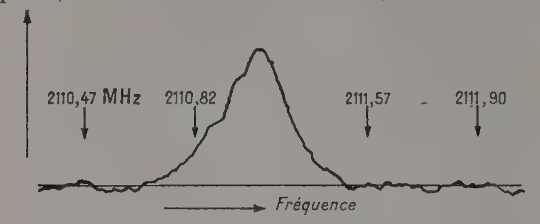


FIG. 6. — Enregistrement de la transition $F = \frac{7}{2} \rightarrow F = \frac{5}{2}$ du niveau $4^3 P_1$ de l'atome ^{67}Zn. Amplitude du champ HF : 0,1 œrsted.

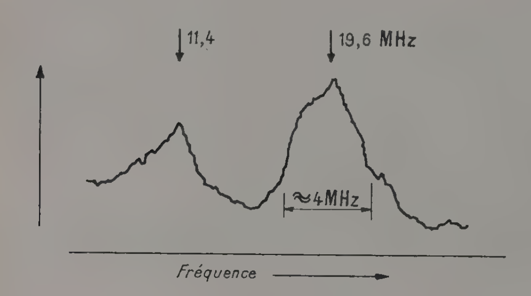


FIG. 7. — Spectre de résonance de l'état $4^2 P_{3/2}$ de ^{23}Na entre 9,5 et 24MHz. Courbe d'enregistrement directe pour une amplitude HF de 0,7 œrsted.

l'enregistrement de deux résonances haute fréquence du sodium dans l'état $4\ ^2P_{3/2}$, d'après une étude non encore publiée [11], et la figure 8 montre

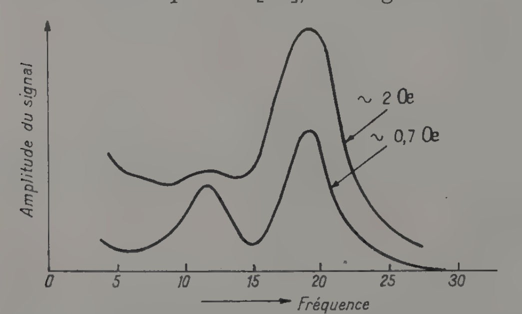


FIG. 8. — Spectre de résonance de l'état $4^2 P_{3/2}$ de ^{23}Na pour des amplitudes de HF 2 œrsteds et 0,7 œrsted (les fluctuations de bruits ont été effacées, et les ordonnées ont été ramenées à l'échelle linéaire).

le même spectre pour deux niveaux de puissance HF. Les conditions énumérées plus haut qui limitent l'application de cette méthode de la double résonance ne sont que partiellement réalisées dans le cas des états excités de ^{23}Na, et par conséquent les résonances sont mal résolues. Sagalyn avait étudié le premier état excité $3\ ^2P_{3/2}$ [4]. Dans cet état, les résonances ont des largeurs de l'ordre de 20 Mc/s ce qui représente à peu près l'écart de deux résonances successives. Pour l'état $4\ ^2P_{3/2}$ que nous avons étudié, les conditions sont légèrement plus favorables : la largeur est de l'ordre de la moitié de l'écart, de sorte qu'une mesure plus précise du rapport des résonances devenait possible, et par suite un calcul plus précis du moment quadrupolaire du noyau de ^{23}Na.

Le tableau 1 donne l'ensemble des valeurs des moments quadrupolaires obtenus par cette méthode.

TABLEAU I

NOYAU	ÉTAT EXCITÉ	MOMENT QUADRUPOLAIRE	RÉF.
^{23}Na	$3\ ^2P_{3/2}$	$(0,1 \pm 0,06).10^{-24}$ cm²	[4]
	$4\ ^2P_{3/2}$	$(0,13 \pm 0,04).10^{-24}$ cm²	[11]
^{39}K	$5\ ^2P_{3/2}$	$(0,11 \pm 0,02).10^{-24}$ cm²	[7]
^{67}Zn	$4\ ^3P_1$	$(0,18 \pm 0,02).10^{-24}$ cm²	[10]
^{85}Rb	$6\ ^2P_{3/2}$	$(0,29 \pm 0,02).10^{-24}$ cm²	[8,9]
^{87}Rb	$6\ ^2P_{3/2}$	$(0,14 \pm 0,01).10^{-24}$ cm²	[8,9]
^{133}Cs	$7\ ^2P_{3/2}$	$-(0,003 \pm 0,002).10^{-24}$ cm²	[5,6]

La connaissance de la largeur naturelle des résonances HF détermine immédiatement la durée de vie de l'état excité considéré. Les largeurs mesurées diffèrent des largeurs naturelles pour diverses raisons. Dans les mesures sur les alcalins, on utilisa des pressions de vapeur dans le domaine de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg. Dans ce cas, l'élargissement ne semble dû qu'à la saturation par la puissance du champ magnétique oscillant. La figure 9 donne

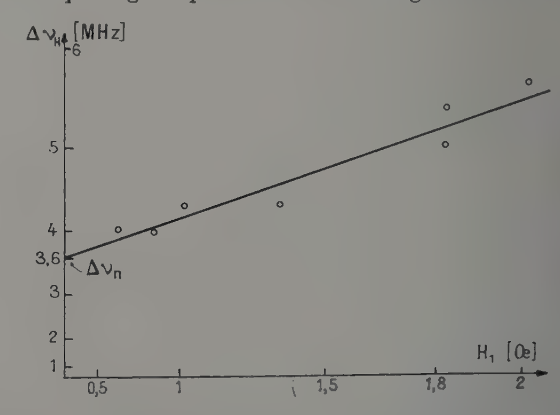


FIG. 9. — Largeur de la résonance à 19,6 MHz (état $4^2 P_{3/2}$ de ^{23}Na) en fonction de l'amplitude HF. Échelles quadratiques pour l'abscisse et l'ordonnée.

comme exemple la variation de la demi-largeur de la résonance la plus forte de l'état $4\ ^2P_{3/2}$ du ^{23}Na en fonction de la puissance HF. Pour le calcul de la durée de vie de cet état, on utilisa la largeur extrapolée à la valeur nulle de la puissance HF. Dans le domaine de pression de 10^{-4} à 10^{-3} mm Hg on n'observe aucune variation de la largeur des raies

dans la limite des erreurs expérimentales, de sorte qu'il nous semble légitime de déterminer la durée de vie des états excités par cette extrapolation. Le tableau 2 donne l'ensemble des valeurs des durées de vie ainsi obtenues.

TABLEAU 2

Atome	État excité	Durée de vie	Réf.
Na	$4\ ^2P_{3/2}$	$7{,}9 . 10^{-7}$ s.	[11]
K	$5\ ^2P_{3/2}$	$\geqslant 1{,}5 . 10^{-7}$ s.	[7]
Rb	$6\ ^2P_{3/2}$	$1{,}0 . 10^{-7}$ s.	[8,9]
Cs	$7\ ^2P_{3/2}$	$\geqslant 1{,}6 . 10^{-7}$ s.	[5,6]

Le domaine d'application de cette méthode de la double résonance est limité par les conditions discutées plus haut. Mais il reste d'autres problèmes auxquels cette méthode est applicable. Des recherches dans ce sens sont en cours.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bitter (F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 833.
[2] Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1213.
[3] Brossel (J.) et Bitter (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 311.
[4] Sagalyn (P. L.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 885.
[5] Althoff (K.) et Krüger (H.), *Naturw.*, 1954 **41**, 368.
[6] Althoff (K.), *Z. Physik*, 1955, **141**, 33.
[7] Ritter (A. J.) et Series (G.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, A **68**, 455 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **238**, 473.
[8] Krüger (H.) et Meyer-Berkhout (U.), *Naturw.*, 1955, **42**, 94.
[9] Meyer-Berkhout (U.), *Z. Physik*, 1955, **141**, 185.
[10] Böckmann (K.), Krüger (H.) et Recknagel (E.), *Naturw.*, 1957, **44**, 7 ; *Ann. Physik*, 1957, **20**, 250.
[11] Krüger (H.) et Scheffler (K.), *Z. Physik*, à paraître.

DISCUSSION

W. A. Nierenberg. — Le Pr Krüger voudrait-il dire quelques mots sur le nombre d'atomes nécessaire pour faire ces mesures ? J'aimerais faire remarquer l'importance de ce nombre pour le cas du rubidium et du césium où tant d'isotopes radioactifs ont été étudiés du point de vue des spins et des moments magnétiques. La difficulté d'étendre ces mesures aux moments quadrupolaires nucléaires a exigé à Berkeley l'emploi de la double résonance pour la mesure des anomalies hyperfines, ce qui donne des renseignements similaires sur les propriétés nucléaires. Les méthodes d'absorption optique dans les cellules à gaz sembleraient beaucoup plus attrayantes au point de vue expérimental.

H. Krüger. — Dans le cas du zinc, nous avons eu besoin de 10^{-4} g (10^{18} atomes) dans le tube à fluorescence. Je crois que dans certains cas il serait possible de mesurer des structures hyperfines d'états excités d'atomes radioactifs par le pompage optique.

LARGEUR DES RAIES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DE L'ÉTAT 6 $^3P_1$ DU MERCURE ET DIFFUSION MULTIPLE DES PHOTONS 2 537 Å

Par J. P. BARRAT,
Laboratoire de Physique, E. N. S., Paris.

Résumé. — Les mesures par diverses méthodes (résonance magnétique ou dépolarisation magnétique) de la durée de vie τ du niveau 6 $^3P_1$ du mercure conduisent en réalité à une « durée de cohérence » T plus longue que τ, tendant vers τ aux très basses pressions de vapeur. Ce phénomène est dû à la diffusion multiple des photons de résonance optique par les atomes de mercure. Celle-ci se produit de façon indépendante pour chaque composante hyperfine de la raie 2 537 Å ; elle est responsable également de la dépolarisation de la raie de résonance optique quand la pression de vapeur augmente. La théorie permet de prévoir des relations entre la durée de cohérence et le taux de polarisation pour une composante hyperfine d'un isotope déterminé, ou entre les durées de cohérence relative aux différentes composantes hyperfines. Elle donne aussi la forme théorique des raies de résonance magnétique dans le cas où on isole les photons diffusés deux fois par les atomes de mercure. Les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant avec les prévisions théoriques.

Abstract. — Several methods used to measure the lifetime τ of the 6 $^3P_1$ state of mercury (double resonance and Hanle's method), lead, in fact, to a " coherence time " T, longer than τ, and equal to τ at very low vapour pressures.

This effect is due to imprisonement of 2 537 optical resonance radiation. It happens in a completely independent way for the different hyperfine components of the 2 537 line. The same effect is responsible for the depolarisation of the 2 537 line at high vapour pressures.

The theory gives relations between T and the degree of polarisation of a given hyperfine component ; and the relations between the T's of the different isotopes. It gives also the theoretical shape of the magnetic resonance lines when optical resonance photons have been scattered only twice. Experimental results are in good agreement with theory.

I. Introduction. — La méthode de la « double résonance » de Brossel-Kastler [1] a été appliquée par Brossel à l'étude du premier niveau excité 6 $^3P_1$ des différents isotopes du mercure [2]. Les formes de raie observées étaient en excellent accord avec les prévisions théoriques. En particulier, l'extrapolation en champ de radiofréquence nul de la largeur des raies permet de déterminer un paramètre T que Brossel avait interprété comme étant la durée de vie τ du niveau. Toutefois, Blamont, reprenant à l'occasion de ses recherches sur l'effet Stark les mesures de Brossel [3], constata que T est fonction des conditions expérimentales, en particulier de la pression de vapeur du mercure dans la cellule à résonance. Pour des conditions géométriques déterminées, T est fonction croissante du nombre N d'atomes de mercure par cm³. *Les raies s'affinent quand la pression de vapeur augmente.* Cependant, dans tous les cas la forme de la raie reste en accord avec la formule théorique dans laquelle intervient la grandeur variable T que nous appellerons « durée de cohérence ». De nombreux arguments ont permis d'attribuer ce phénomène à la diffusion multiple des photons par les atomes de la vapeur de mercure [4] : aux pressions de vapeur élevées, les photons émis à l'intérieur de la cellule ont une probabilité non négligeable d'être réabsorbés dans la cellule même ; ils subissent ainsi plusieurs diffusions avant de parvenir à l'observateur.

II. Interprétation qualitative des effets observés. — A. EFFETS DÉJA CONNUS DE LA DIFFUSION MULTIPLE. — 1) Si l'on coupe brusquement le rayonnement incident, l'intensité de la lumière de résonance optique décroît avec une constante de temps τ', égale à τ aux très basses pressions de vapeur, supérieure à τ quand la diffusion multiple intervient. Des mesures de τ' en fonction de la pression de vapeur ont été effectuées par Garrett [5] qui détermina τ par cette méthode, et plus récemment par Holstein [6].

2) Le taux de polarisation P de la lumière de résonance optique décroît quand la pression de vapeur des atomes diffusants augmente. Ce phénomène, attribué souvent à des collisions, trouve en réalité son origine dans la diffusion multiple, au moins dans le cas du mercure [7].

B. CARACTÈRE DES EFFETS DE LA DIFFUSION MULTIPLE. — 1) La structure hyperfine de la raie de résonance du mercure 2 537 Å (6 $^1S_0$ — 6 $^3P_1$) est grande devant la largeur Doppler des composantes. Il est donc possible d'exciter sélectivement certains isotopes pairs et certaines composantes hyperfines des isotopes impairs dans un mélange isotopique (par exemple, en éclairant du mercure naturel par une lampe contenant l'isotope ^{202}Hg pratiquement pur), et un transfert d'excitation par diffusion multiple des photons doit se faire indépendamment pour chaque composante de la raie.

Les effets de la diffusion multiple, dans des conditions géométriques déterminées, ne dépendent que du nombre N des atomes de l'isotope diffusant par cm³, et non de la concentration des autres isotopes. Cette conclusion a été vérifiée pour les grandeurs T et P (pour les isotopes ^{202}Hg et ^{198}Hg dans Hg naturel, et pour l'isotope ^{202}Hg pur) [4, 8, 9]. Aux basses pressions de vapeur la diffusion multiple n'intervient plus et T tend vers une limite, la même pour tous les isotopes, qui est,

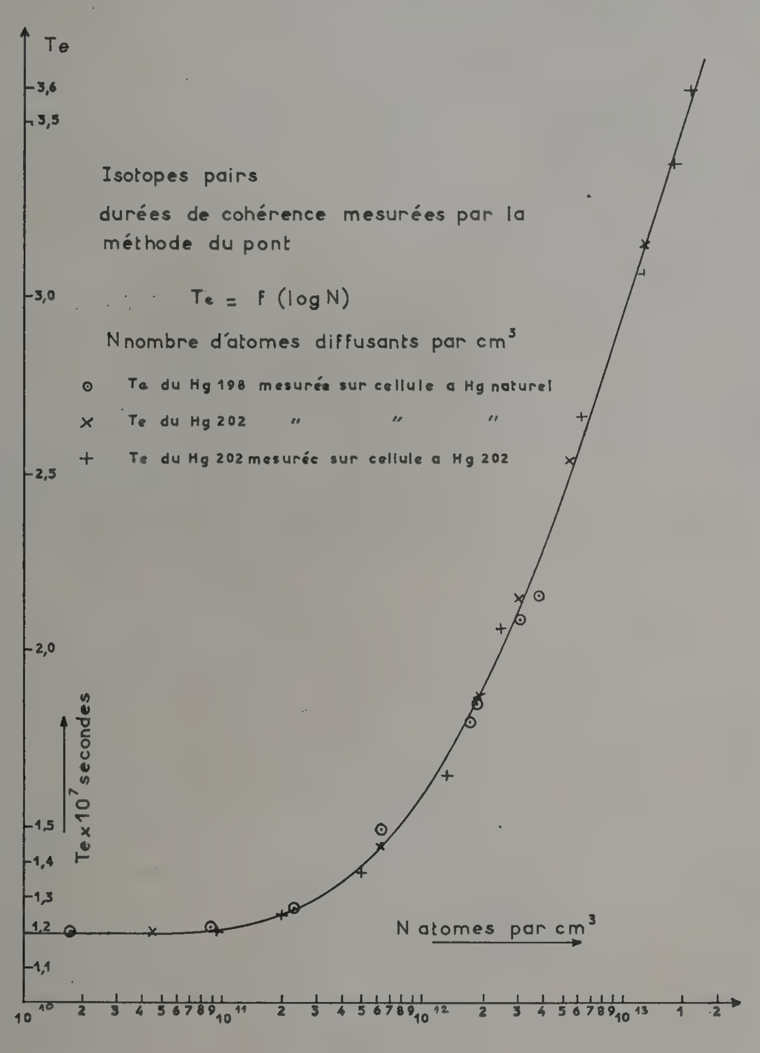


Fig. 1.

sauf phénomène imprévu, la durée de vie vraie τ de l'atome isolé ($\tau = 1{,}18 . 10^{-7}$ sec) (*fig.* 1).

2) L'effet dû à des collisions interatomiques ne dépendrait que de la fréquence de celles-ci, c'est-à-dire de la température et de la pression de vapeur, il resterait inaffecté par un changement des conditions géométriques. Il n'en est pas de même d'un phénomène lié à la diffusion multiple [4, 7, 8]. C'est d'ailleurs à cet effet qu'est due la découverte du phénomène.

C. Caractère cohérent de la diffusion multiple. — La diffusion multiple serait incohérente si chaque atome émettait des *intensités* lumineuses des diverses polarisations σ_+, σ_- et π, correspondant aux transitions $\Delta m = + 1, - 1, 0$ totalement incohérentes, ne dépendant que des probabilités de présence dans les sous-niveaux Zeeman de l'état excité. Les équations permettant d'étudier la diffusion multiple ne feraient intervenir que les populations des sous-niveaux. On peut montrer [4]

T = F (log N)

N nombre d'atomes diffusants par cm³

Courbe I (isotopes pairs) { × Hg 198, ■ Hg 200 } Valeurs expérimentales

Courbe II (niveau F = 3/2 du Hg 199) { ⊙ Valeurs expérimentales; + Valeurs théoriques déduites de la courbe I }

T sec × 10⁷

2,4 2,3 2,2 2,1 2,0 1,9 1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3 1,2 1,1 1,0

I

II

N atomes par cm³

5 6 7 8 9 10¹¹ 2 3 4 5 6 7 8 9 10¹² 2 3 4 5 6 7 8 9 10¹³ 2

FIG. 2.

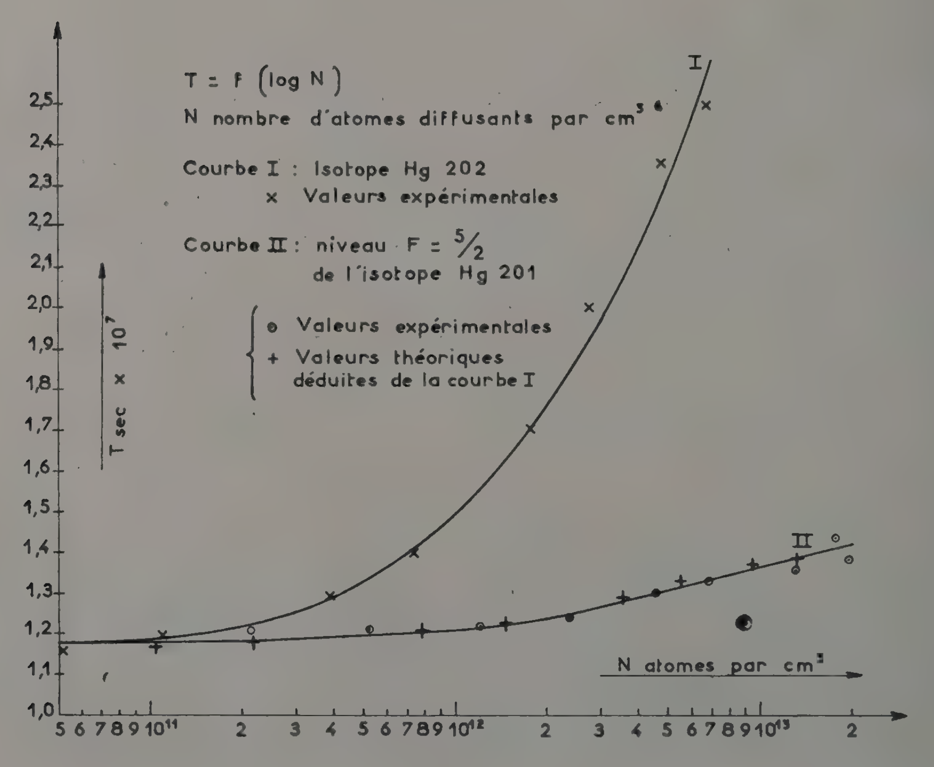


FIG. 3.

qu'un tel processus permet d'interpréter l'augmentation de τ' et la diminution de P quand N augmente ; mais une telle conception conduit au contraire à prévoir un *élargissement* des raies de résonance magnétique.

Il faut donc tenir compte en détail de la *cohérence* dans la diffusion multiple : la fonction d'onde d'un atome I dans la vapeur a la forme $\Psi^I(t) = \sum_i C_i^I(t)\, \Psi_i^I$, où Ψ_i^I est la fonction d'onde qui représente le niveau i de cet atome, les $C_i^I(t)$ étant des coefficients. Non seulement les $|C_i^I(t)|^2$ (probabilités de présence) des divers atomes sont reliés entre eux, mais aussi les $C_i^I(t)$ eux-mêmes. Leur évolution dans le temps est régie par l'équation de Schrödinger, tenant compte de la théorie quantique du rayonnement.

III. **Résultats quantitatifs.** — Le calcul par cette méthode des effets de la diffusion multiple peut se faire dans le cas de chaque niveau hyperfin F d'un isotope du mercure de spin nucléaire I, en champ magnétique assez faible pour ne pas découpler $\vec{I}$ et $\vec{J}$. Il conduit à la définition d'un paramètre x, représentant la probabilité moyenne pour qu'un photon qui vient d'être émis par un atome soit réabsorbé au moins une fois avant de sortir de la cellule. La définition même de x résulte de l'approximation selon laquelle cette probabilité est indépendante de la position de l'atome émetteur. x est une fonction bien déterminée de F, I et N dans des conditions géométriques fixées : $x = f\left[\frac{(2F+1)\,N}{3(2I+1)}\right]$. Son calcul explicite est impraticable et on doit se concenter d'un calcul approché, en assez bon accord (à 10 % près environ) avec les déterminations expérimentales.

Selon les résultats théoriques, toutes les grandeurs mesurables, telles que T, τ', P, sont des fonctions bien déterminées, en général simples

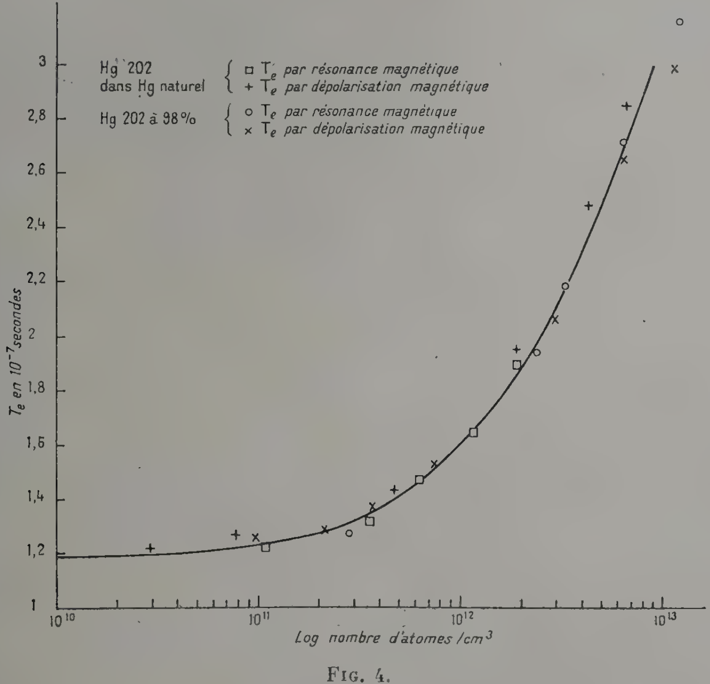


Fig. 4.

de x, pour I et F donnés. La vérification de ces conclusions peut se faire, soit en comparant directement les valeurs de x obtenues par l'intermédiaire de T ou P aux valeurs théoriques en fonction de N (accord à 10 % près environ), soit en éliminant N entre 2 formules donnant 2 grandeurs telles que $T_{I,F}$ et $P_{I,F}$ ou $T_{I,F}$ et $T_{I',F'}$, et en comparant la relation théorique et la relation expérimentale entre ces grandeurs.

L'accord est alors, en général, bon à quelques pour cent près. En particulier, ont été étudiées de cette manière :

— la relation entre $T_{I=0,F=1}$ et $P_{I=0,F=1}$ (isotopes pairs) [4, 8] ;

— la relation entre $T_{I=1/2,F=3/2}$ (isotope ^{199}Hg) et $T_{I=0,F=1}$ (*fig.* 2) [8, 10] ;

— la relation entre $T_{I=3/2,F=5/2}$, $T_{I=3/2,F=3/2}$ (isotope ^{201}Hg) et $T_{I=0,F=1}$ [10] (*fig.* 3) ;

— la relation entre $T_{I=1/2,F=3/2}$ et $P_{I=1/2}$ (en excitation « broad line ») [8] ;

— la relation entre $T_{I=0,F=1}$ et la grandeur $T'_{I=0,F=1}$ que l'on obtient lorsque l'on essaie de mesurer la durée de vie par la méthode de la dépolarisation magnétique [11, 9] (*fig.* 4).

En outre le calcul permet de prévoir les résultats obtenus si l'on isole des photons ayant été diffusés un nombre de fois déterminé, 2 fois par exemple. L'expérience a pu être réalisée [12] et les résultats sont en accord avec les prévisions, tant en ce qui concerne la largeur des raies de résonance magnétique que leur forme.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1213.
[2] Brossel (J.), *Ann. Physique*, 1952, **7**, 622. Brossel (J.), et Bitter (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308.
[3] Blamont (J.), *Ann. Physique*, 1957, **2**, 551.
[4] Guiochon (M. A.), Blamont (J.) et Brossel (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1859. Guichon (M. A.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1956.
[5] Garrett (P. H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 779.
[6] Holstein (T.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1212. Holstein (T.), Alpert (D.) et McCoubrey (A. O.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1257 ; *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 567 ; *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 985.
[7] Rollet (N.), Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 240.
[8] Boutron (F.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1957.
[9] Barrat (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
[10] Boutron (F.), Barrat (J. P.) et Brossel (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 2250.
[11] Voir Mitchell et Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, p. 262.
[12] Barrat (J. P.) et Brossel (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2744.

DISCUSSION

G. J. Gorter. — « Si j'évalue bien les ordres de grandeur, le libre parcours moyen des photons dans la diffusion multiple est considérable. Est-ce exact ? »

J. P. Barrat. — « Au centre de la raie d'absorption Doppler, le libre parcours moyen des photons est $2.10^{12}/N$ cm, où N est le nombre d'atomes diffusant par cm³. Pour un isotope pur à 0 °C, $N \simeq 6.10^{12}$, ce qui donne un libre parcours moyen de 3 mm environ. »

C. J. Gorter. — « Pourrait-on en modulant le libre parcours moyen et en étudiant le halo de l'image de la source lumineuse, obtenir des données nouvelles sur les résonances et la diffusion multiple ? »

J. P. Barrat. — « Pour un photon de fréquence déterminée, le coefficient d'absorption, dans nos expériences où la séparation Zeeman des niveaux est petite devant l'effet Doppler (champs magnétiques inférieurs à 100 œrsteds), est déterminé par la forme Doppler de la raie. On ne peut le moduler en modulant le champ magnétique. Par contre, une telle modulation serait possible en faisant varier le champ magnétique d'une valeur nulle à une valeur de plus de 1 000 œrsteds, correspondant à un effet Zeeman nettement supérieur à l'effet Doppler. »

E. E. Schneider. — « Il me semble que dans la diffusion multiple des photons, l'assemblage des atomes se comporte classiquement en ce qui concerne l'effet de résonance. On pourrait se demander s'il y a une analogie avec le comportement classique d'une assemblée de noyaux dans la résonance nucléaire. »

J. P. Barrat. — « Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire, la mise en phase provient du fait que le champ H. F. a la même phase en tous les points où se trouvent les noyaux, étant donné que la longueur d'onde de l'onde H. F. est grande devant les distances atomiques. Au contraire, la longueur d'onde de l'onde optique ($\lambda = 2\,537$ Å) est petite devant les distances interatomiques. La différence de phase de l'onde est déterminée pour 2 atomes déterminés, mais elle varie aléatoirement d'un couples d'atomes à un autre. Je comparerais plutôt l'ensemble des atomes à un ensemble d'antennes classiques. Les équations déterminant ces phénomènes sont très comparables. »

A. Kastler. — « La théorie développée par J. P. Barrat a peut-être des applications au cas des excitons, étudié par M. Balkanski. »

M. Balkanski. — « En effet, comme M. Kastler l'a remarqué, la théorie développée par J. P. Barrat semble pouvoir être d'un très grand secours dans le domaine de la Physique des Solides lorsqu'il s'agit de traiter la propagation des excitons dans les semi-conducteurs. L'analogie phénoménologique est complète et l'on peut redéfinir le problème de l'exciton en se basant sur les caractéristique de la diffusion multiple, à condition d'introduire, en dehors des photons transversaux habituels, les photons longitudinaux et les phonons. »

DÉTECTION OPTIQUE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU MERCURE 201

Par B. CAGNAC,
Laboratoire de Physique, E. N. S., Paris.

Résumé. — Les méthodes de pompage optique et de détection optique ont été employées précédemment pour orienter des atomes alcalins à l'état fondamental et pour étudier les résonances magnétiques entre sous-niveaux Zeeman et niveaux hyperfins de cet état.

Nous avons appliqué ces méthodes à l'orientation nucléaire de l'isotope 201 du mercure dont l'état fondamental présente une configuration électronique diamagnétique (état $^1S_0$). Cependant le noyau de cet isotope, de spin $I = 3/2$, possède un moment magnétique dont l'orientation dans un champ extérieur présente quatre sous-niveaux Zeeman entre lesquels on peut induire des transitions de résonance magnétique nucléaire.

Nous obtenons l'alignement nucléaire dans la vapeur saturante pure (échantillon enrichi à 90 % ^{201}Hg) en irradiant la vapeur parallèlement au champ magnétique avec la lumière non polarisée d'une source lumineuse émettant la raie 2 537 Å et contenant soit de l'isotope 198 (qui excite la composante hyperfine 3/2 de ^{201}Hg) soit de l'isotope 204 (qui excite la composante hyperfine 5/2 de ^{201}Hg). Sur une fréquence de résonance de 10 kilocycles par seconde, la résonance, détectée par changement de l'état de polarisation de la lumière de résonance optique, se situe à $H_0 = 35,6$ gauss.

La mesure de la largeur des courbes de résonances (inférieure à 10 cycles par sec.) montre que les collisions entre les atomes de mercure et les parois de quartz de la cellule ne désorientent pas les noyaux alors que dans le cas des atomes alcalins, de configuration électronique paramagnétique (état $^2S_{1/2}$) une telle désorientation a lieu.

Ceci constitue la première mesure directe du moment magnétique du noyau ^{201}Hg.

Abstract. — Optical pumping and optical detection have been used extensively in the study of magnetic resonance of alkali metals (low and high frequency resonances).

We have applied these methods to produce nuclear alignment of ^{201}Hg in the 6 $^1S_0$ ground state.)

Wed observed nuclear alignment in pure Hg vapour (enriched sample containing 90 % of ^{201}Hg) we illuminate it with impolarised light coming in the direction of the static magnetic field. The light source was filled with ^{198}Hg (we excite then only the 3/2 component of ^{201}Hg) or with ^{204}Hg (exciting the 5/2 component only). At 10 Kc nuclear magnetic resonance is observed at about 35,6 gauss. The width of the observed lines (about 10 cycles) shows that collisions on the walls do not destroy orientation of mercury nuclei contrary to what is observed with alkali metals.

This is the first time nuclear magnetic resonance of ^{201}Hg has been observed.

La méthode de pompage optique [1] a été utilisée pour mettre en évidence la résonance magnétique dans l'état fondamental des atomes alcalins Na, K, Rb, Cs [2]. De nombreuses variantes du dispositif initial de pompage ont été proposées et mises en œuvre avec succès [3]. Rappelons que l'illumination d'une vapeur alcaline par sa raie de résonance *polarisée circulairement* provoque « *l'orientation* » de cette vapeur ; au contraire, l'illumination en *lumière naturelle*, dans la direction du champ magnétique, aboutit à un « *alignement* » partiel qui a pu être observé par Margerie [4].

Les atomes précédents sont paramagnétiques ; en opérant sur un atome diamagnétique possédant un spin nucléaire, on peut espérer obtenir une orientation (ou un alignement) *nucléaire* en utilisant le même procédé. L'expérience, tentée par Brossel et Bitter [5] sur ^{199}Hg, avait donné un résultat négatif. La raison de cet échec est sans doute le manque d'intensité de la lumière orientatrice : faible brillance de la source, manque d'ouverture des faisceaux utilisés, forte absorption du polariseur. Le but de la présente note est de signaler que nous avons repris cette expérience sur ^{201}Hg de spin nucléaire $I = 3/2$ et que nous avons obtenu un résultat *positif*.

L'isotope utilisé, séparé au spectrographe de masse à double monochromateur du C. E. A., par M. Cassignol, avait une concentration de 90 % ; il était contenu dans une cellule cubique en quartz fondu de 4 cm d'arête ; la température du réservoir de mercure était — 20 °C de manière à éviter les effets de la diffusion multiple.

L'excitation optique utilise la lumière naturelle, l'illumination se faisant dans la direction du champ magnétique (composantes σ^+ et σ^-) de manière à obtenir un *alignement partiel* du moment nucléaire. La source est une lampe sans électrodes de 20 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur ; elle a la forme d'un disque très plat et est observée perpendiculairement aux faces. Elle contient soit du mercure ^{198}Hg (à 98 %), soit du mercure ^{204}Hg (à 98 %) et est excitée à l'aide d'un magnétron fournissant 100 watts à 3 000 mc/s.

La structure de la raie 2 537 Å est telle que les composantes de ^{198}Hg et ^{204}Hg coïncident à peu

près avec les composantes hyperfines de ^{201}Hg conduisant respectivement aux états hyperfins F = 3/2 et $F = 5/2$ du niveau excité $6\,^3P_1$ [6].

L'alignement de ^{201}Hg est donc produit par

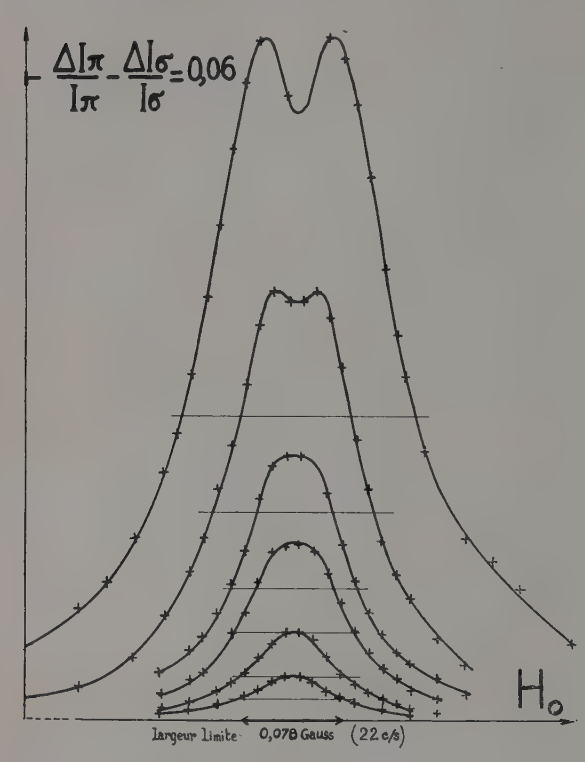


Fig. 1.

absorption d'une seule composante 3/2 ou 5/2 et les valeurs des probabilités de transition optiques dans les deux cas sont telles que les niveaux $m_I = \pm 1/2$ de l'état fondamental se vident partiellement au profit des niveaux $m_I = \pm 3/2$. La détection de la résonance magnétique entre niveaux m_I se fait par procédé optique : elle utilise le changement du degré de polarisation de la lumière de résonance optique réémise par la vapeur de ^{201}Hg (en l'absence de tout gaz étranger) sous l'influence d'un champ de radiofréquence H_1, perpendiculaire au champ statique H_0.

Deux photomultiplicateurs mesurent respectivement les intensités I_π et I_σ en polarisations π et σ de la lumière de résonance optique. Et leur montage en opposition dans un pont suivant le procédé classique [8] permet la mesure directe au galvanomètre d'un signal proportionnel à la différence des variations relatives de I_π et I_σ provoquée par le champ de radiofréquence : $\frac{\Delta I_\pi}{I_\pi} - \frac{\Delta I_\sigma}{I_\sigma}$. C'est cette quantité qui est portée en ordonnée sur la figure 1 représentant les résonances observées avec la lampe de ^{198}Hg pour un champ oscillant H_1 de fréquence 10 kHz et de diverses amplitudes. Les courbes sont bien représentées par les formules de Majorana-Brossel [8] et présentent aux fortes valeurs de H_1 le renversement typique.

Nous avons utilisé les fréquences de 5, 10, 25 et 100 KHz. La résonance a été observée pour les valeurs respectives du champ statique H_0 de 17,8 ; 35,6 ; 89,0 ; et 356 gauss (connues à 0,5 % près) aux emplacements prévus.

Les variations ΔI_π et ΔI_σ à la résonance ont le signe prévu : ΔI_π est toujours positif ; tandis que ΔI_σ est positif ou négatif suivant que l'on utilise respectivement la lampe ^{198}Hg ou la lampe ^{204}Hg. Le signal différence $\frac{\Delta I_\pi}{I_\pi} - \frac{\Delta I_\sigma}{I_\sigma}$ est toujours positif.

La grandeur du signal à saturation, pour une grande amplitude de H_1 permet d'évaluer les changements de populations des sous-niveaux fondamentaux, obtenus par le pompage optique. L'utilisation des lampes ^{204}Hg et ^{198}Hg nous a conduit à des évaluations voisines et que nous confondons dans le tableau ci-dessous :

Sous-niveaux m_I =	— 3/2	— 1/2	+ 1/2	+ 3/2
Populations normales	1	1	1	1
Populations obtenues expérimentalement	1,15	0,85	0,85	1,15
Limites théoriques (lampes ^{198}Hg)	1,30	0,70	0,70	1,30
Limites théoriques (lampes ^{204}Hg)	1,50	0,50	0,50	1,50

La largeur $\Delta\nu$ des raies observées est très faible. Elle dépend du niveau de radiofréquence H_1, de la « durée de vie » T des niveaux m_I de l'état fondamental et des inhomogénéités ΔH_0 du champ H_0 sur le volume de la cellule.

La mesure de la largeur $\Delta\nu$ en fonction de H_1 permet d'extrapoler la largeur $\Delta\nu_0$ pour H_1 nul. $\Delta\nu_0$ est de 22 cycles par seconde pour les courbes de la figure 1. Cela correspond à une « durée de vie » $T = 1/\pi\Delta\nu_0$ qui est environ 100 fois plus longue que le temps de transit d'un atome d'une paroi à l'autre : les collisions contre les parois sont donc sans influence sur le spin nucléaire. Elles ne sont pas une cause importante de désorientation contrairement à ce qui se produit pour les valeurs alcalines.

Aux diverses fréquences les largeurs extrapolées $\Delta\nu_0$ sont les mêmes dans les limites de précision auxquelles nous pouvons prétendre (environ 10 %). L'inhomogénéité ΔH_0 du champ directeur H_0 n'entre donc que pour une part négligeable dans les largeurs des résonances.

Le temps T est en grande partie déterminé par

l'intensité lumineuse I, comme le montre la figure 2. On voit que $1/T$ est une fonction linéaire de I comme on doit s'y attendre : T est en effet au plus

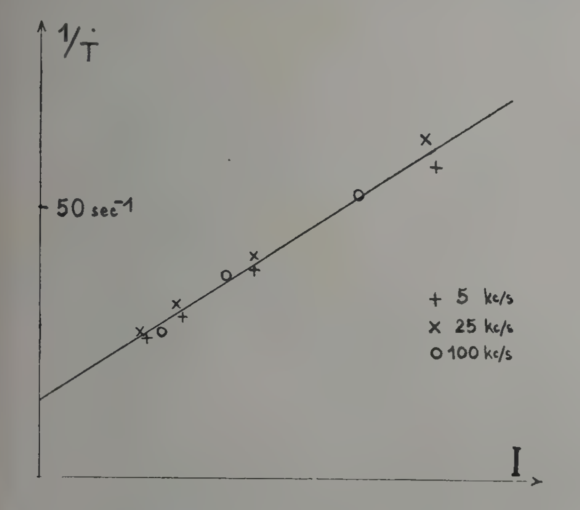


FIG. 2. — En ordonnées, l'origine correspond à $\frac{1}{T} = 15\,s^{-1}$.

égal au temps moyen qui sépare l'absorption successive de 2 photons par le même atome. Aux intensités lumineuses très faibles, $\Delta\nu_0$ est de l'ordre de 8 c/s ce qui correspond à une « durée de vie » $T = 0{,}04$ seconde. Nous n'avons pas encore identifié avec certitude l'origine de la relaxation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] KASTLER (A.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 255. ANDREW (E. R.), Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge Un. Press, 1955, 63.

[2] KASTLER (A.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 460 et *Nuovo Cimento*, 1957, **6**, n° 3 del Supplemento, 1148. ARDITI (M.) et CARVER (T. R.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1012. SKALINSKI (T. S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1908. DIAMAND (F.), LEGENDRE (J. M.) et SKALINSKI (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 90. HARTMANN (F.), RAMBOSSON (M.), BROSSEL (J.) et KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1522.

[3] BROSSEL (J.), MARGERIE (J.) et KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 865. DEHMELT (H. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487. BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559 et 1958, **109**, 219. FRANZEN (W.) et EMSLIE (A. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1453.

[4] MARGERIE (J.), BROSSEL (J.) et KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 474.

[5] BITTER (F.) et BROSSEL (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 1051. BITTER (F.), LACEY (R. F.) et RICHTER (B.), *Rev. Mod. Physis*, 1953, **25**, 174.

[6] SAGALYN (P. L.), MELISSINOS (A. G.) et BITTER (F.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 375.

[7] PROCTOR (W. G.) et YU (F. C.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 20. BLAISE (J.) et CHANTREL (H.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 193.

[8] BROSSEL (J.) et BITTER (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308. BROSSEL (J.), *Ann. Physique*, 1952, **7**, 622.

RÉSONANCE DE SPIN D'ÉLECTRONS LIBRES (1)

par H. G. DEHMELT
(Department of Physics, University of Washington, Seattle, Washington)

Résumé. — On décrit une nouvelle technique expérimentale pour détecter la résonance de spin d'électrons libres de vitesse thermique et pour mesurer le moment magnétique du spin avec une bonne précision. Les spins des électrons sont orientés par une première collision au cours de laquelle ils échangent du moment angulaire avec des atomes alcalins orientés. La résonance du spin modifie leur état d'orientation. Au cours d'une seconde collision d'échange ils transmettent leur état d'orientation aux atomes. L'état d'orientation des atomes alcalins est détecté par la technique de transmission optique. Des atomes orientés absorbent moins de lumière de résonance que des atomes non orientés.

On développe des équations qui décrivent l'interdépendance d'orientation atomes-électrons et l'on montre que ces équations sont l'analogue d'un circuit *RC*. Grâce à cette analyse il est possible d'évaluer la section efficace d'échange de spin Q à partir des signaux d'intensités lumineuses mesurés. Pour des atomes de sodium on trouve une limite inférieure

$$Q \geqslant 2{,}3 \, . \, 10^{-14} \, \text{cm}^2$$

Ce résultat est en accord avec une limite supérieure théorique

$$\overline{Q} = 2{,}3 \, . \, 10^{-14} \, \text{cm}^2.$$

Pour certains cas limites la section efficace d'échange décroît rapidement lorsque l'énergie cinétique E des électrons augmente, d'abord comme E^{-1} et plus vite encore lorsque E s'approche de l'intervalle singulet-triplet des états liés de l'ion alcalin négatif qui est supposé exister au voisinage de l'énergie de liaison nulle. Cette dépendance détermine le choix des méthodes expérimentales pour créer des électrons libres. Des méthodes de production intéressantes sont discutées. De nouveaux résultats expérimentaux sont présentés obtenus avec la méthode de photo-ionisation d'atomes alcalins. L'appareillage expérimental est décrit brièvement. On rappelle un résultat obtenu antérieurement concernant le rapport des facteurs de Landé de l'état fondamental du sodium et du spin d'électron libre :

$$g_J \, (\text{Na})/g_S = 1{,}000026 \, \pm \, 0{,}00003.$$

Des expériences analogues où les électrons libres sont remplacés par une autre espèce d'atomes alcalins sont brièvement rapportées.

Abstract. — A new experimental technique for the detection of spin resonance of free thermal electrons and the measurement of the spin magnetic moment with appreciable precision is described. The electrons receive their orientation by a first exchange collision with an oriented alkali atom, are then reoriented by spin resonance and in a second exchange collision pass this reorientation on to the atoms whose orientation is monitored by the optical transmission technique, oriented atoms absorbing less resonance light than unoriented ones. Equations describing the atom-free electron orientation interdependance and an equivalent RC circuit are developed which allow to evaluate the spin exchange cross section, Q, from the experimental signal intensities. For sodium, the lower limit

$$Q \geqslant 2.3 \times 10^{-14} \, \text{cm}^2$$

is evaluated. This is in agreement with the theoretical upper limit

$$\overline{Q} = 2.3 \times 10^{-14} \, \text{cm}^2.$$

For certain limiting cases the exchange cross section is shown to drop fast with increasing electron energy, E, first like $\sim E^{-1}$ and, even faster, when E approaches the singlet-triplet splitting of bound levels of the negative alkali ion which are assumed to exist close to zero binding energy. This energy dependence determines the choice of experimental methods to generate the free electrons. Workable generation methods are discussed and new experimental results obtained employing photoionization of the alkali atoms are presented. The experimental apparatus is briefly described and an earlier obtained measurement of the sodium ground state free electron spin g-factor ratio

$$g_J \, (\text{Na})/g_S = 1.000026 \, \pm \, 0.00003$$

is cited. Analoguous experiments in which another species of alkali atoms takes the place of the free electrons are briefly reported.

Introduction. — Différents schémas d'expériences pour mesurer directement le moment magnétique de spin des électrons libres ont été proposés [1]. Kastler a suggéré de photo-ioniser des atomes optiquement orientés dans l'état fondamental pour obtenir des électrons orientés, mais il mentionne en même temps les difficultés expérimentales pour détecter l'orientation des électrons ainsi créés [2].

(1) Subventionné en partie par U. S. Office of Ordnance Research.

L'auteur a récemment décrit une expérience dans laquelle il oriente par pompage optique des atomes alcalins qui transmettent leur orientation à des électrons libres non orientés de vitesses thermiques grâce à des collisions d'échange [3]. Des transferts de moment angulaire en sens inverse par le même mécanisme de collisions d'échange servent à détecter la résonance de spin des électrons. On a pu obtenir de cette manière une précision de 3.10⁻⁵ dans une détermination préliminaire du facteur de Landé des spins électroniques g_s, d'autres méthodes ayant donné une précision de 5.10⁻³ [4]. Notre intention est de donner ici un résumé de ces expériences et de discuter en même temps de nouveaux efforts expérimentaux dans le but d'observer la résonance de spin électronique dans le vide afin d'atteindre une précision supérieure à 10⁻⁶.

Principe de l'expérience. — Nous considérons des atomes libres de métaux alcalins et des électrons libres de densités respectives N et n subissant des chocs mutuels et diffusant dans un gaz tampon inerte à pression suffisamment élevée pour empêcher les chocs fréquents contre les parois du récipient, chocs qui ont un effet désorientant. Nous allons nous contenter de dégager les caractéristiques essentielles et nous allons faire dans ce but les hypothèses simplificatrices suivantes : Nous allons supposer que le spin nucléaire des atomes alcalins est nul et nous allons considérer ces atomes comme immobiles, les électrons ayant une vitesse constante $u = \left(\frac{3kt_e}{m}\right)^{1/2}$, T_e étant la température électronique. Le degré d'orientation des atomes P et celui des électrons p sont définis par

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N} \qquad p = \frac{n_+ - n_-}{n}$$

où les suffixes + et — se rapportent aux orientations de moment angulaire parallèle et anti parallèle à un champ magnétostatique. Nous dénoterons par la lettre Q la section efficace de choc pour l'échange des moments de spin entre un électron et un atome de spin opposé qu'il rencontre.

Le processus de pompage optique [2], [5], peut être décrit par la relation [3] :

$$\dot{P} = \frac{1}{\tau}(P_I - P).$$

Le « temps de décroissance » τ est lié au « temps de pompage optique » τ' qui est inversement proportionnel à l'intensité lumineuse et au temps de relaxation τ_α des atomes par

$$(1/\tau) = (1/\tau') + (1/\tau_\alpha)$$

P_I représente la polarisation atomique stationnaire sous une irradiation optique donnée. Cette polarisation est liée à la polarisation de saturation $\bar{P}$ par la relation :

$$P_I = \bar{P}\tau_\alpha(\tau' + \tau_\alpha)^{-1}.$$

Les conditions expérimentales sont proches de $\tau \approx \tau'$ et $P_I \approx \bar{P}$.

Les collisions d'échange, à elles seules, entraîneraient des variations de polarisation en fonction du temps données par

$$\dot{p} = \frac{1}{\theta}(P - p) \qquad \dot{P} = \frac{1}{\Theta}(p - P)$$

où θ représente le temps moyen passé par un électron entre deux collisions successives avec des atomes alcalins et où Θ représente le temps moyen passé par un atome alcalin entre deux collisions successives avec des électrons :

$$\theta = (vQN)^{-1} \qquad \Theta = (vQn)^{-1}.$$

En ajoutant les contributions correspondantes, nous arrivons aux équations qui régissent les effets combinés du pompage optique et des collisions d'échange :

$$\dot{p} = \frac{1}{\theta}(P - p) - \frac{1}{\tau_e}\cdot p$$

$$\dot{P} = \frac{1}{\Theta}(p - P) + \frac{1}{\tau}(P_I - P).$$

Le terme $-\frac{1}{\tau_e}\cdot p$ tient compte des effets de relaxation (intenses) agissant sur les spins électroniques. Il est instructif d'illustrer les deux équations couplées par un circuit RC correspondant où les valeurs des tensions aux bornes correspondent aux polarisations. Voir à ce sujet figure 1. On voit aisément que la présence des électrons réduit la polarisation atomique de P_I à la valeur

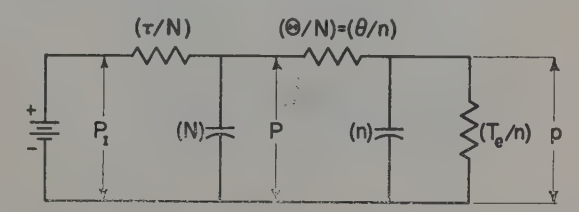


Fig. 1. — Circuit RC équivalent illustrant l'interdépendance entre les polarisations des atomes alcalins et des électrons libres liées entre elles grâce aux collisions d'échange de moments de spin.

$$\mathcal{P} = P_I\left[\frac{\Theta}{N} + \frac{\tau_e}{n}\right]\left[\frac{\tau}{N} + \frac{\Theta}{N} + \frac{\tau_e}{n}\right]^{-1}.$$

Si l'on sature la polarisation des spins électroniques par une résonance hertzienne, ceci est équivalent à $p = 0$ et il en résulte une polarisation atomique :

$$\mathcal{P}(\infty) = P_I\cdot\frac{\Theta}{\tau + \Theta}.$$

Si nous définissons l'intensité du « signal » de résonance électronique, convenablement normalisé, par

$$S(\infty) = \frac{P - P(\infty)}{P_I}$$

nous obtenons pour sa valeur :

$$S(\infty) = \frac{\tau_e}{\theta} \cdot \frac{\tau}{\Theta} \cdot \left[\frac{\tau}{\Theta} + 1\right]^{-1} \cdot \left[\frac{\tau_e}{\theta} + \frac{\tau}{\Theta} + 1\right]^{-1}$$

Par ailleurs $S(\infty)$ peut être déterminé aisément à partir des résultats expérimentaux. Car P_I est proportionnel au signal de transmission optique résultant d'une saturation de la résonance magnétique non résolue de l'atome alcalin en absence d'électrons, et de son côté $P - P(\infty)$ est proportionnel au signal de résonance de spin électronique à saturation.

A partir de la mesure de ce rapport qui dans le cas de l'expérience sodium-électron a été trouvé égal à $S_{exp} \approx 0{,}1$ (voir *fig.* 2), il est possible d'évaluer la section d'échange efficace Q(Na) pour ce cas. Nous allons nous contenter ici de donner une limite inférieure :

$$0{,}1 \approx S_{exp.} < S(\infty) < \frac{\tau_e}{\theta} \times \frac{\tau}{\Theta} = nN\tau_e v^2 Q^2 \text{ (Na)}$$



FIG. 2. — Traces d'oscilloscope de courbes de résonance magnétique des électrons libres et de l'atome de sodium dans son état fondamental. On a utilisé deux fréquences de champ oscillant ajustés de façon que les deux résonances soient situées proches l'une de l'autre dans l'échelle du champ au voisinage de 2 gauss. Les électrons libres ont été créés par impulsion d'ionisation dans une cellule de 1 000 cm³ remplie d'argon à 30 mm. La trace supérieure est identique à la trace inférieure, mais présente un gain accru pour la résonance électronique dont l'échelle de fréquence est marquée.

avec les valeurs numériques :

$$N = 8.10^9 \text{ cm}^{-3} \qquad \tau = 2.10^{-2} \text{ sec}$$
$$n = 1{,}6.10^8 \text{ cm}^{-3} \qquad \tau_e = 6.10^{-5} \text{ sec}$$

on trouve

$$Q(\text{Na}) > 2{,}3.10^{-14} \text{ cm}^2.$$

Une analyse analogue s'applique à l'échange de polarisation entre atomes alcalins d'espèces différentes (voir *fig.* 3) ou entre des ions alcalins et l'hydrogène.

Section efficace d'échange. — Alors que les calculs de sections efficaces d'échange entre électrons et atomes alcalins sont longs et pénibles, on peut sans difficultés faire quelques remarques générales et discuter au moins une limite supérieure [6] qui dans des cas favorables peut être proche des cas expérimentaux. Pour des électrons lents il y aura un maximum de section efficace lorsqu'un niveau lié ou virtuel d'énergie de liaison W du système atome + électron est beaucoup plus près de l'énergie zéro que l'énergie cinétique E des électrons libres et lorsque l'intervalle singulet-triplet ΔW a une valeur ΔW très supérieure à E. Dans le cas où le niveau près de l'énergie zéro est un niveau de singulet nous avons à faire à un « resonance scattering » de l'onde s de singulet. La section efficace correspondante a pour valeur

$$Q \approx 4\pi . \frac{\hbar^2}{2m} . [E + |W|]^{-1}.$$

Dans le cas limite où $W = 0$ on obtient la limite supérieure :

$$\overline{Q}_- \approx 4\pi \lambda\!\!\!^-{}^2 = 4\pi \frac{\hbar^2}{2m} . E^{-1}.$$

Comme le processus de collision entre un électron et un atome de spin opposé peut être décrit par une fonction d'onde qui contient 50 % d'état singulet et 50 % d'état triplet, et comme le « triplet scattering » peut être négligé (parce que non résonnant) un courant de singulet pur

$$i_- = \overline{Q}_- \cdot \left(\frac{1}{2}\right) j$$

quittera l'atome, j désignant la densité de courant électronique. Comme ce courant de singulet consiste pour 50 % en électrons qui ont échangé leur orientation de spin avec celle de l'atome, on a pour le courant total i des électrons qui ont échangé leur spin :

$$i = \frac{1}{2} i_- = j . \left(\frac{1}{4}\right) \cdot \overline{Q}_-$$

ou bien :

$$\overline{Q} = (1/4)\, \overline{Q}_- = \pi \lambda\!\!\!^-{}^2,$$

où $\overline{Q}$ est la limite supérieure de section d'échange.

Pour des électrons de vitesse thermique à la température $T_e = 400$ °K on trouve numériquement :

$$\bar{Q} = \frac{\pi \hbar^2}{3mkT_e} = 2{,}3.10^{-14} \text{ cm}^2$$

en accord avec les estimations expérimentales.

Dans le cas où le niveau voisin de l'énergie zéro est un niveau triplet, on obtient le même résultat.

La dépendance entre la section efficace d'échange et l'énergie E est d'un intérêt considérable. Sa connaissance indique les conditions expérimentales favorables.

D'après la discussion précédente on peut prévoir que Q, qui pour des vitesses électroniques faibles varie comme E^{-1}, diminuera beaucoup plus vite lorsque E excède ΔW, car pour des probabilités égales de scattering des états singulet et triplet il n'y a plus d'échange du tout. Ceci indique qu'on a intérêt à utiliser des énergies électroniques aussi faibles que possible et en tout cas inférieures à ΔW. A partir de données spectroscopiques on peut estimer que pour le couple sodium-électron ΔW est de l'ordre de 0,3 electron-volt.

Génération des électrons. — Le choix des méthodes pour produire des électrons est en grande partie determiné par les considérations du précédent paragraphe. Des décharges continues sont à éliminer, car les électrons créés de cette manière ont certainement des vitesses trop grandes pour avoir des sections efficaces d'échange appréciables. Il apparaît aussi que le temps de relaxation τ_e des spins électroniques dans un gaz tampon à forte pression doit être proportionnel à $T_e^{-5/2}$, et ce facteur aussi réduit fortement la détectabilité de la résonance électronique aux hautes températures électroniques. La méthode de production des électrons par impulsions de décharge utilisée dans nos premières expériences ne possède pas les défauts que nous venons de mentionner, car à la suite des nombreuses collisions subies avec les molécules du gaz tampon la température électronique tombe rapidement à la valeur de la température du gaz. Cependant la présence d'un gaz tampon — qui doit être à une pression qui ne peut guère décroître au-dessous du mmHg si l'on désire refroidir les électrons avant qu'ils se recombinent avec des ions positifs sur les parois du récipient — est par ailleurs indésirable. Au fond le point essentiel de l'expérience est d'étudier des électrons qui interagissent le moins possible avec d'autre matière. De ce point de vue la photo-ionisation d'atomes alcalins apparaît comme une alternative très intéressante car cette méthode permet de créer des électrons de faible vitesse dans le vide. Si l'on désire un bon rendement du processus de photo-ionisation et si l'on tient compte d'autres considérations expérimentales il convient de fixer son choix sur le césium [7] et l'on peut penser à utiliser cette substance elle-même comme agent de pompage optique. Mais nos essais pour observer un signal de résonance de spin électronique dans un mélange cœsium-argon ionisé par impulsion n'ont pas réussi. C'est pourquoi nous avons décidé d'expérimenter sur des échantillons à deux alcalins contenant à la fois des vapeurs de rubidium et de cœsium dans un gaz tampon constitué par un mélange argon-hélium. Cet échantillon a montré d'autres propriétés intéressantes. Avant de recourir à ce mélange nous avions observé des résonances de spin électronique avec des mélanges rubidium-argon ionisés par impulsion. En effectuant le pompage optique avec de la lumière d'une lampe à rubidium filtré de façon à n'utiliser que la composante $P_{1/2} \rightarrow S_{1/2}$ de la raie de résonance optique λ 7 948 Å nous pouvions espérer améliorer fortement le degré d'orientation des atomes dans la cellule. Dans ces conditions la vapeur de rubidium orientée devient très transparente [8] à la lumière utilisée ce qui permet d'accroître appréciablement la pression de vapeur du rubidium. Les

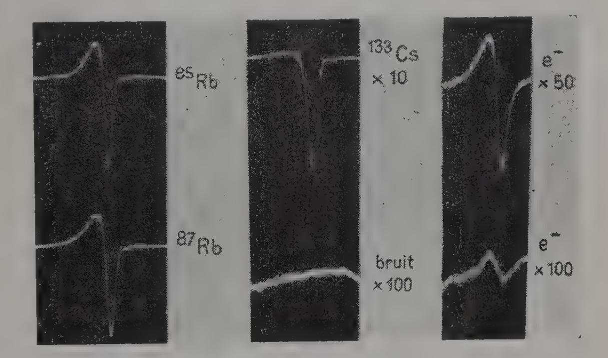


Fig. 3. — Traces d'oscilloscope obtenues avec la lumière de rubidium transmise par un mélange de vapeurs rubidium-césium photo-ionisé. On y voit en fonction du champ magnétique H_0 les résonances magnétiques des deux isotopes du rubidium, du césium polarisé par collision d'échange et des électrons libres obtenus par photo-ionisation. Toutes les traces ont été obtenues avec un échantillon Rb-Cs dans une cellule de 1 000 cm³, en présence de 30 mm d'argon et de 15 mm de néon, sauf la résonance faible des électrons obtenue avec 3 mm d'argon et 3 mm d'hélium. Dans tous les cas le champ magnétique H_0 a été voisin de 2 gauss. La fréquence de balayage de H_0 a été de 15 cycles, la largeur de bande d'environ 1 000 cycles.

atomes de césium s'orientent à leur tour par collision d'échange avec des atomes de rubidium. L'existence de cet effet a été vérifié par l'observation de la résonance magnétique du cœsium dans des mélanges rubidium-césium où le pompage optique et la détection se font sur le rubidium [9] (voir *fig.* 3). Si l'on irradie les atomes de césium orientés dont le potentiel d'ionisation correspond à la longueur d'onde limite $\lambda_l = 3\,184$ Å

avec la forte radiation du mercure λ 3 131 Å on peut obtenir des photoélectrons partiellement polarisés [2] et de faible énergie cinétique, ce qui est avantageux pour avoir de bons signaux. La faible différence $\lambda_1 - \lambda_{3131}$ est également favorable pour l'obtention d'un bon rendement de photo-ionisation [10], ce rendement étant proportionnel à

$$\lambda^3(\lambda_1 - \lambda)^{-1}.$$

Comme le montre la figure 3, les efforts faits par le procédé que nous venons d'esquisser, ont conduit à un succès expérimental. L'intensité du signal de résonance électronique obtenu est telle qu'elle laisse espérer un résultat positif avec une cellule *à vide* dont les parois sont couvertes de paraffine, le signal étant enregistré par une technique de bande passante étroite. Nous avons obtenu dans ces conditions des signaux de résonance atomique intenses correspondant aux facteurs de Landé du rubidium et du césium, avec une cellule à vide à parois couvertes d'une paraffine à longue chaîne [11, 9], dans le but d'accroître τ_e. Mais nous n'avons pas encore utilisé l'irradiation ultraviolette pour libérer des électrons et pour observer la résonance de spin électronique.

Appareillage. — Les caractéristiques essentielles du montage expérimental sont indiquées par la figure 4 qui montre le dispositif employé dans nos

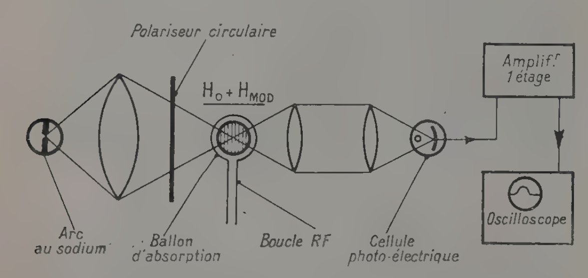


FIG. 4. — Diagramme schématique du montage employé dans les premières expériences pour détecter optiquement la résonance de spin électronique sur des atomes de sodium orientés optiquement et servant d'agent de polarisation des électrons par collisions d'échange.

premières expériences sur la vapeur de sodium. La lumière d'une source lumineuse à métal alcalin, alimenté sous tension continue ou excitée en haute fréquence et qui émet fortement les raies de résonance, est concentrée par une lentille sur la cellule d'absorption.

Un polariseur circulaire commercial, et dans le cas du rubidium un filtre interférentiel isolant 7 948 Å, sont insérés sur le trajet lumineux. La lumière transmise [12] dont l'intensité est fonction de l'état de polarisation P des atomes absorbants est recueillie dans le cas du sodium par une cellule photoélectrique à vide, dans le cas du rubidium sur une cellule solaire au silicium protégée par des filtres convenables. Nous avons employé avec succès des cellules d'absorption dont le volume varie entre 200 et 1 000 cm³ et contenant de l'argon ou de l'hélium ou un mélange des deux gaz à des pressions de l'ordre de 6 à 70 mm Hg. Pour les expériences de photo-ionisation les parois sont en verre Corex. Les cellules ont été chauffées soit par un four à gaz, soit par une circulation d'air chaud à des températures donnant des signaux optima. Cet optimum est atteint lorsque la lumière transmise par la cellule est environ 50 % de celle transmise par une cellule froide. Les électrons libres ont été créés soit par des impulsions de décharge haute fréquence d'une durée de 10^{-8} sec à une fréquence de répétition de 10 cycles synchronisée avec le balayage du champ magnétique en dents de scie, soit par une photo-ionisation continue. Cette dernière a été produite par irradiation ultraviolette à l'aide d'un arc au mercure de 1 000 watts commercial, à refroidissement d'eau et alimenté sous tension continue. La lumière de cet arc a été concentrée sur la cellule à l'aide d'un miroir elliptique, un filtre argenté Vycor n° 7 910 [13] servant à éliminer les radiations infrarouges qui auraient pu interférer avec les raies du rubidium servant à la détection. Une paire de bobines de Helmholtz d'un diamètre de 75 cm produisait le champ magnétique statique H_0. Une boucle servait à produire les champs haute fréquence H_1 fournis par deux générateurs à fréquence variable. Les résonances ont été détectées en envoyant les courants amplifiés des cellules photoélectriques sur l'ordonnée d'un oscilloscope dont la base de temps assurait le balayage horizontal.

Rapport des facteurs de Landé électron libre-atome de sodium. — Des mesures précises de facteurs de Landé ont été effectuées avec une cellule au sodium de volume 200 cm³ remplie d'argon à 70 mm de pression et ionisée par impulsion. Une détermination préliminaire du rapport $g_J(\mathrm{Na})/g_s$ du facteur de Landé g_J de l'état fondamental $^2S_{1/2}$ de l'atome Na au facteur de Landé du spin de l'électron libre g_s a été faite en mesurant dans le même champ H_0 la somme des 4 fréquences des transitions $\Delta m_F = \pm 1$ de l'état hyperfin $F = 2$ de l'atome ^{23}Na et la fréquence de précession ν_s des électrons libres. Les transitions de l'atome Na ont été elles aussi détectées optiquement par la méthode précédemment décrite. Pendant une série de mesures la résonance des électrons libres a été observée continuellement sur l'écran de l'oscilloscope pendant que les 4 résonances ν_1 à ν_4 du sodium lui ont été successivement superposées. La somme des 4 fréquences de l'atome Na a pour valeur

$$\Sigma\nu = (g_J\,\mu_0 + 2\mu_I)H_0/h$$

où g_J représente le facteur de Landé de l'état fondamental du sodium, où μ_0 est le magnéton de Bohr et où μ_I représente le moment magnétique du noyau ^{23}Na.

En utilisant le quotient indépendant du champ $\frac{\nu_s - \Sigma\nu}{\nu_s}$ nous pouvons former avec $I = 3/2$ le rapport :

$$\frac{g_J}{g_s} = 1 - 3\frac{g_I}{g_s} - \frac{\nu_s - \Sigma\nu}{\nu_s}.$$

En employant, à la place de g_s/g_I le rapport $g_J/g_I = -2\,487{,}8$ mesuré par la méthode des jets atomiques [14] il vient :

$$\frac{g_J}{g_s} = 1 + 1{,}2059.10^{-3} - \frac{\nu_s - \Sigma\nu}{\nu_s}.$$

Avec la valeur préliminaire que nous avons obtenue :

$$\frac{\nu_s - \Sigma\nu}{\nu_s} = (118 \pm 3).10^{-5}$$

on obtient finalement

$$\frac{g_J}{g_s} = 1{,}000026 \pm 0{,}00003.$$

A la précision de nos mesures près ce facteur est égal à l'unité montrant l'identité entre le facteur de Landé de l'électron libre et celui de l'atome de sodium dans son état fondamental $^2S_{1/2}$. Pour les atomes alcalins la méthode des jets atomiques a fourni des valeurs très précises des facteurs g_J. Cependant ces atomes, de structure complexe, ne sont pas d'excellents standards de comparaison. Le fait qu'il a été possible, dans un mélange rubidium-césium, de comparer les fréquences de résonances Rb et Cs grâce à l'effet d'échange de polarisation, fait penser que des effets analogues doivent être observables entre les alcalins et les atomes d'hydrogène [9, 15]. Il deviendrait alors possible de comparer directement les facteurs de Landé de l'électron libre et de l'électron lié dans l'atome d'hydrogène, en opérant sur la même cellule. Des essais dans ce sens sont à l'étude [16].

L'auteur remercie MM. F. Major et H. Nakajima pour l'aide apportée au développement de quelques montages expérimentaux.

RÉFÉRENCES

[1] Mise au point par Tolhoek (H. A.), *Rev. Mod. Physics*, 1956, **28**, 277.

[2] Kastler (A.), *Proc. Phys. Soc.* (London), 1954, A **67**, 853.

[3] Dehmelt (H. G.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 381.

[4] Louisell, Pidd et Crane, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 7.

[5] Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 255.

[6] Comparer Mott (N. F.) et Massey (H. S. W.), Theory of Atomic Collisions (Clarendon Press, Oxford, 1947), Chapters 2 and 8.

[7] Ditchburn, Jutsum et Marr, *Proc. Roy. Soc.* (London), 1953, A **219**, 89.

[8] Dehmelt (H. G.), A. P. S. Meeting, Boulder, Sept. 6, 1957.

[9] Dehmelt (H. G.), Proceedings, USASEL Frequency Control Symposium, May 8, 1958.

[10] Comparer Engel (A. von), Ionized Gases (Oxford, Clarendon Press, 1955). Chapter 3.

[11] Robinson, Ensberg et Dehmelt, *Bull. Am. Phys. Soc.* 1958, **3**, 9.

[12] Dehmelt (H. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487.

[13] Gibson (K. S.) *J. Opt. Soc. Amer.*, 1926, **13**, 267.

[14] Kusch (P.) et Taub (H.), *Phys. Rev.*, 1948, **75**, 1477.

[15] La polarisation d'échange a été également observée sur un système sodium-potassium par Franken, Sands et Hobart, *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, 52 et 118, Novick et Peters, *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, 54.

[16] **Note ajoutée à la correction des épreuves :** L'orientation des atomes d'hydrogène par collision d'échange avec des atomes alcalins et des électrons vient dêtre observée par Novick et Holloway (communication privée) et par Andekson, Pipkin et Baird, *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, 229.

EMPLOI DE L'ORIENTATION OPTIQUE POUR LES HORLOGES ATOMIQUES ET LES ÉTALONS DE FRÉQUENCE

par Thomas R. CARVER,
Princeton University, Princeton, New Jersey

Résumé. — La détection des transitions hyperfines $\Delta m_F = 0$ de l'état fondamental des atomes alcalins convient à la construction de standards atomiques de fréquence. On utilise l'orientation optique des atomes et on réduit l'effet Doppler à l'aide d'un gaz tampon. Pour détecter les transitions $\Delta m_F = 0$ les méthodes usuelles de polarisation optique doivent être modifiées. On décrit une méthode qui combine l'orientation optique avec la détection radioélectrique et qui conduit à des finesses de raies de 70 cycles/sec dans le cas de ^{87}Rb. On peut aussi détecter optiquement grâce aux variations d'intensité lumineuse provoquées par la résonance. Les limitations imposées par le déplacement de fréquence dû au gaz étranger et par l'action de ce gaz sur les largeurs de raies en fonction de la pression sont discutées. Il apparaît que les conditions optima ont été atteintes. On décrit plusieurs méthodes aptes à augmenter la sensibilité de la détection des transitions $\Delta m_F = 0$.

Abstract. — The detection of $\Delta m_F = 0$ transitions in the hyperfine structure of ground state alkali atoms suitable for atomic standards using optical orientation and buffer gas Doppler reduction requires variations in the usual methods of optical polarization. The optical orientation and microwave detection methods to achieve a 70 cycle line width in ^{87}Rb will be described. The use of intensity variations has also recently been applied to provide optical detection. Limitations imposed by the pressure shift caused by buffer gases and limitations in line width brought about by pressure shift effects will be discussed. It appears that the limits imposed by these effects have been reached. A variety of methods especially suitable to increase the detection sensitivity in $\Delta m_F = 0$ transitions will be mentioned.

L'INFLUENCE DES GAZ TAMPONS SUR LE DÉPLACEMENT DE LA FRÉQUENCE ET LA LARGEUR DES RAIES DES TRANSITIONS HYPERFINES DE L'ÉTAT FONDAMENTAL DES ATOMES ALCALINS

Par M. ARDITI,
International Telephone and Telegraph Laboratories, Nutley, New-Jersey, U. S. A.

Résumé. — Dans les standards de fréquences basés sur les transitions hyperfines indépendantes du champ de l'état fondamental, des vapeurs de métaux alcalins renfermés dans une cellule, un gaz tampon est introduit pour réduire la largeur Doppler et augmenter utilement les différences de population et la sensibilité de la détection lorsqu'on emploie des méthodes d'orientation et de détection optiques. Des recherches sur le déplacement de fréquence produit par divers gaz tampons ou mélanges de tels gaz (comme l'hélium, l'azote, le néon, l'argon, le xénon ou le krypton) sur les transitions de micro-onde (2, 0), (1, 0) dans ^{23}Na ou (4, 0), (3, 0) dans ^{133}Cs sont exposées. Les variations de la largeur de raie avec la pression sont aussi discutées. Les résultats expérimentaux laissent penser que les déplacements dus à la pression dans les transitions hyperfines sont très semblables aux mêmes déplacements et aux asymétries de raies produits par les gaz rares dans le domaine optique pour les raies de résonance des métaux alcalins, bien que l'ordre de grandeur de l'effet soit très différent.

Abstract. — In frequency standards based on the field independent hyperfine transition in the ground state of alkali vapor metals in a gas cell, a buffer gas is usually introduced both for Doppler width reduction and for increasing useful population differences and detection sensitivity when employing optical orientation and optical detection methods. Investigations of the pressure shift produced by various buffer gases or mixture of gases (such as helium, nitrogen, neon, argon, xenon or krypton) in the microwave transitions (2, 0, (1, 0) in ^{23}Na or (4, 0), (3, 0) in ^{133}Cs will be reported. The variations in the line width, as the pressure of the gas is varied, will also be discussed. The experimental results suggest pressure shifts for the hyperfine transitions quite similar to optical pressure shift and line asymmetry of alkali metal resonance radiations in rare gas, although the order of magnitude of the effect is quite different.

I. Introduction. — On a développé, récemment, des modèles préliminaires « d'horloges atomiques », ou standards de fréquence, utilisant la détection optique, dans une cellule à vapeur alcaline, des transitions hertziennes hyperfines dans l'état fondamental des atomes alcalins [1]. Afin d'obtenir, avec de telles cellules, des étalons de fréquence de haute précision et très stables il faut satisfaire, au moins, trois conditions essentielles :

1. La fréquence de la transition utilisée doit être très stable, c'est-à-dire, indépendante des champs électriques ou magnétiques, indépendante de la pression, de la température, etc... 2. La largeur de la raie de résonance doit être aussi étroite que possible. 3. Le rapport signal/bruit de la détection doit être aussi élevé que possible.

En général, l'effet Doppler impose une limite inférieure à la largeur des raies d'absorption et il est désirable d'éliminer le plus possible cet effet. Une réduction très appréciable de la largeur des raies peut être obtenue par l'introduction de gaz tampons dans la cellule à vapeur alcaline [2]. Dans certains cas, cependant, la présence des gaz tampons modifie profondément les autres caractéristiques de la transition. L'objet de cet exposé est de présenter quelques résultats expérimentaux obtenus avec ^{23}Na et ^{133}Cs, et de discuter leur interprétation dans le cadre des phénomènes de la double résonance magnétique [3].

II. Influence des gaz tampons sur le déplacement de la fréquence des transitions hertziennes hyperfines dans l'état fondamental des atomes alcalins. — La méthode d'excitation de Ramsey permet de réduire considérablement l'effet Doppler dans les appareils à jets atomiques, et une extension de cette méthode a été proposée aussi pour les cellules à vapeur alcaline [4]. L'effet Doppler peut aussi être atténué en réduisant la vitesse thermique moyenne des atomes dans la cellule, c'est-à-dire en refroidissant la cellule. Une méthode plus efficace, applicable aux transitions magnétiques dipolaires qui ne sont pas affectées sérieusement par les collisions avec d'autres atomes ou molécules, est de mélanger la vapeur alcaline avec un gaz non-magnétique, et de régler la pression de ce gaz de manière à réduire le libre parcours moyen des atomes alcalins, de façon à prévenir leur diffusion rapide vers les parois ou vers des régions où le champ de radiofréquence a une phase et une direction différentes [2]. Cependant, au fur et à mesure que l'effet Doppler est réduit, d'autres facteurs deviennent prédominants pour modifier la largeur des raies d'absorption. En particulier, un effet important est dû aux collisions des atomes alcalins entre eux, collisions durant lesquelles l'électron de valence peut être échangé. Ce genre de collisions interrompt le processus de radiation alors que les collisions avec un gaz non-magnétique, tel que

l'argon, sont sans effet. Une réduction plus poussée de la largeur des raies n'est possible alors qu'en réduisant la concentration des atomes et leur vitesse, c'est-à-dire en réduisant la température ; malheureusement, en réduisant la concentration on réduit aussi considérablement le signal détecté. On pourrait améliorer beaucoup le rapport signal/bruit de la détection si la différence entre les populations des niveaux d'énergie entre lesquels a lieu la transition pouvait être accrue par rapport à la valeur de Boltzmann. Cela peut être réalisé à l'aide des méthodes du « pompage optique » [5]. Dans certaines conditions de pression, la présence des gaz tampons dans la cellule produit aussi un accroissement de l'orientation des atomes alcalins : cela est dû au fait que, dans leurs chocs avec les molécules du gaz tampon, les atomes alcalins ne sont pas désorientés et la lumière excitatrice de résonance peut les orienter pendant un temps plus long avant qu'ils ne rencontrent les parois de la cellule. L'effet de désorientation des parois peut d'ailleurs être réduit aussi en utilisant des revêtements spéciaux, tels que les paraffines à longue chaîne (eicosane $C_{20}H_{42}$ par exemple [4]).

Outre les effets produits par les gaz tampons sur la largeur des raies de résonance et sur l'intensité du signal détecté, des phénomènes de déplacement de la fréquence de résonance ont été aussi observés et vont maintenant être décrits en détail.

II.1. Méthode expérimentale de mesures. — Afin de mesurer avec précision le déplacement de la fréquence de résonance produit par les gaz tampons, dans les transitions hertziennes hyperfines dans l'état fondamental des atomes alcalins, nous avons utilisé, principalement, la transition

$$\Delta F = 1 \qquad m_F = 0 \rightarrow m_F = 0 :$$

la fréquence de cette transition est, en effet, la moins sensible aux variations du champ magnétique. Bien que la détection de cette transition soit plus difficile que la détection des autres transitions $\Delta F = 1$ $\Delta m_F = \pm 1$, il est possible cependant, d'obtenir un bon rapport signal/bruit en mesurant les variations d'intensité de la lumière de résonance transmise au travers de la cellule à vapeur alcaline. L'effet de la résonance hertzienne est d'égaler les populations des deux niveaux $m_F = 0$ et le changement de populations ainsi produit se traduit par un changement dans l'intensité de la lumière transmise, le maximum ayant lieu au centre de la résonance [6].

De grandes précautions ont été prises pour éviter les impuretés dans la cellule à vapeur alcaline : les cellules elles-mêmes étaient des ballons en verre pyrex 707 ; les métaux alcalins étaient introduits après plusieurs distillations successives dans le vide et les cellules étaient scellées après un pompage soigné et un remplissage avec des gaz tampons spectroscopiquement purs. La cellule au sodium était un cylindre de verre d'environ un litre, maintenu à une température de 120-130 °C ; la cellule au césium était une sphère d'environ 5 cm de diamètre et dans ce cas les observations ont été faites à la température de 30 °C. Les lampes excitatrices étaient des lampes spectrales Osram, utilisées sans filtres (D_1 = 5 890 Å et D_2 = 5 896 Å pour le sodium et 8 943 Å et 8 521 Å pour le césium).

Les mesures ont été faites en utilisant des oscillateurs très stables. Pour les mesures sur le sodium, la fréquence hertzienne a été obtenue à partir d'un oscillateur à quartz suivi d'une chaîne de multiplication de fréquence ; pour le cœsium on a utilisé un klystron asservi («phase-locked») à un oscillateur à quartz. La stabilité de ces oscillateurs était de l'ordre de 4 : 10^9 durant les quelques minutes nécessaires à la mesure.

La précision absolue des mesures dépendait d'une comparaison avec un signal émis par la station W W V (Washington, D. C.) elle était de l'ordre de 1 : 10^8, c'est-à-dire, l'erreur absolue sur la mesure des fréquences était de l'ordre de ± 100 cycles pour le sodium et ± 300 cycles pour le césium. Les cellules à gaz étaient placées dans un champ magnétique homogène d'environ 1 gauss et les résultats des mesures ont été extrapolés pour des valeurs du champ nul en utilisant les formules de Breit-Rabi :

$$\nu'_0 = (\nu - 2{,}2\ 10^3\ H^2)\ \mathrm{sec}^{-1}$$

pour la transition 2,0 → 1,0 du ^{23}Na.

$$\nu'_0 = (\nu - 0{,}426\ 10^3\ H^2)\ \mathrm{sec}^{-1}$$

pour la transition 4,0 → 3,0 du ^{133}Cs.

II.2. Résultats expérimentaux. — Les résultats expérimentaux pour le sodium et le césium sont résumés dans le tableau I et les figures 1 et 2

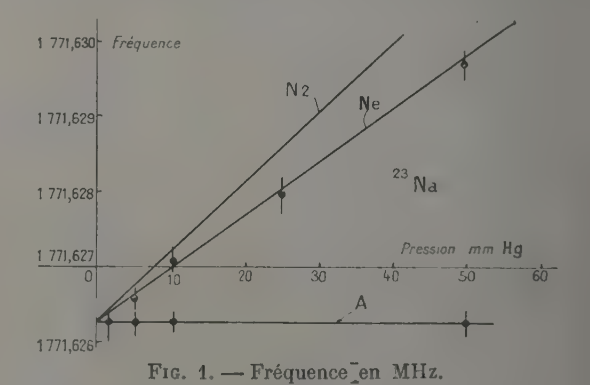


Fig. 1. — Fréquence en MHz.

(les pressions indiquées sont les pressions de remplissage des cellules, à température de 30 °C).

Des résultats identiques sont obtenus quelle que soit la polarisation de la lumière excitatrice (polarisation linéaire, circulaire ou lumière naturelle).

Des mesures faites avec les autres transitions $\Delta F = 1 \quad \Delta m_F = \pm 1$ ont aussi donné les mêmes valeurs. On remarque que la fréquence des transitions se déplace vers les fréquences élevées (signe +) dans le cas des gaz légers : hydrogène, hélium, azote, néon, et vers les basses fréquences (signe —) dans le cas des gaz plus lourds tels que l'argon, le krypton et le xénon [7].

TABLEAU I

	Gaz tampons	Déplacement de la fréquence Hz/mm.Hg
^{23}Na	Azote	+ 100
	Néon	+ 80
	Argon	≈ 0
^{133}Cs	Hydrogène	+ 1 900
	Hélium	+ 1 600
	Azote	+ 930
	Néon	+ 650
	Argon	— 250
	Krypton	— 1 300
	Xénon	— 2 400

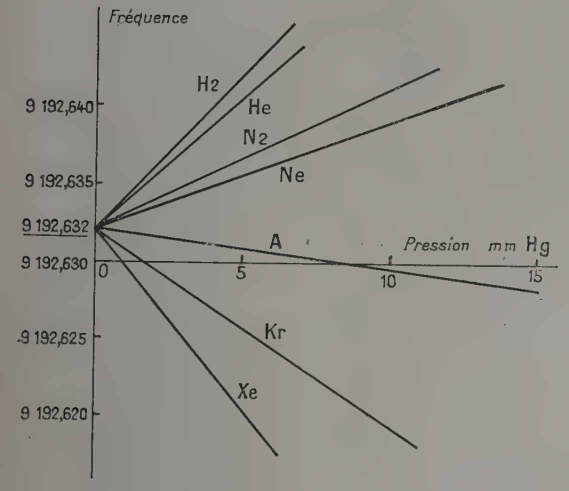


Fig. 2. — Atome ^{133}Cs. Fréquences en MHz.

Dans le cas des spectres hertziens de l'ammoniac, de l'oxygène et de l'eau, on a observé un élargissement des raies d'absorption [8] et, aux pressions élevées, dans le cas de l'ammoniac, un léger déplacement de la fréquence de résonance, vers les basses fréquences, a été attribué à une modification de la fonction d'onde quand l'énergie moyenne d'interaction entre molécules est comparable à l'énergie d'inversion [9]. Aux basses pressions, cependant, on n'a jamais observé de déplacement de la fréquence. Cela est dû à la prédominance des collisions diabatiques dans le domaine des fréquences hertziennes. Par contre, on a signalé un déplacement de la fréquence des raies d'absorption dans les spectres optiques d'atomes alcalins, dû à la présence de gaz étrangers [8]. Par exemple, dans le cas des premiers termes des séries principales (raies de résonance) de K, Na, Rb ou Cs, l'argon ou l'azote produisent un déplacement vers les hautes fréquences ; pour les termes élevés des séries principales du Na, Rb et Cs les résultats sont résumés sur la figure 3 [10].

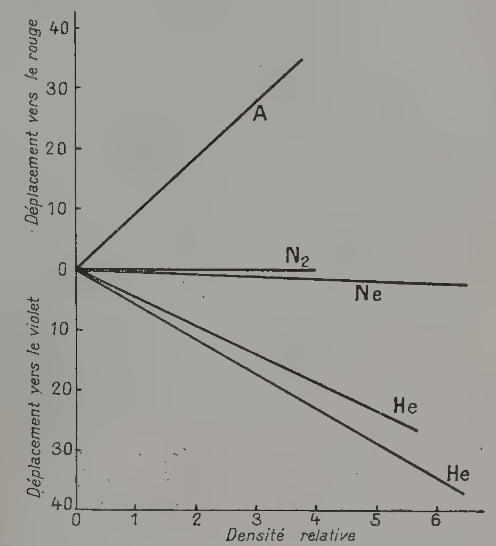


Fig. 3. — Déplacement des raies optiques d'après S. Ch'en et M. Takéo, *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 51. Densité en amagats.

L'analogie entre ces courbes et celles des figures 1 et 2 est frappante, bien que l'ordre de grandeur des déplacements soit différent.

Par contraste avec le domaine des fréquences hertziennes, les faibles collisions entre les atomes alcalins excités et les molécules du gaz tampon ne produisent pas de transitions ; ces chocs adiabatiques ont un rôle prédominant dans le déplacement de la fréquence et l'élargissement des raies optiques : ils produisent une perturbation temporaire et légère des niveaux d'énergie initiale et finale de la transition optique. Cette perturbation n'est pas nécessairement égale pour les deux niveaux d'énergie et il en résulte un déplacement de la fréquence de la transition optique. Les perturbations des niveaux d'énergie peuvent être considérées comme la résultante de l'action sur les atomes alcalins d'effets Stark ou Zeeman produits par un champ de perturbation associé avec les molécules du gaz tampon [11]. D'après la théorie de Fermi [12], le déplacement de la fréquence des transitions optiques dû à la pression du gaz tampon est donné par :

$$\Delta = \Delta_\sigma + \Delta_\varepsilon \qquad (1)$$

où Δ_σ est le déplacement dû à la perturbation de l'électron de valence par les molécules du gaz tampon et Δ_ε est le déplacement produit par la polarisation des molécules du gaz tampon dans le

champ de l'ion alcalin (en général Δ_ε correspond à un déplacement vers les basses fréquences et sa valeur est faible par rapport à à Δ_σ). On a d'autre part :

$$\Delta_\sigma = \pm 1{,}09\ 10^{11}\ N\ \sigma^{1/2}\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad (2)$$

avec : N le nombre d'atomes par cm^3 et σ la section efficace d'un atome du gaz tampon. Le sens du déplacement dépend du signe de Δ_σ. On peut établir que seuls les gaz tampons qui produisent un effet Ramsauer-Townsend pour les électrons lents (argon krypton, xénon, méthane) déplacent la fréquence vers le rouge tandis que les autres gaz (hélium, azote, néon) produisent un déplacement vers le violet [13]. D'après cette théorie, seuls entrent en jeu les chocs de l'électron de valence avec les molécules du gaz tampon et le déplacement de la fréquence des transitions optiques est essentiellement le même pour les différents atomes alcalins dans le même gaz tampon. Cela n'a pas lieu pour le déplacement de la fréquence des transitions dans le domaine hertzien. Par exemple, pour l'argon, le déplacement de la fréquence est pratiquement négligeable Na^{23}, — 50cycles/mm pour ^{87}Rb et, — 250 cycles/mm pour ^{133}Cs.

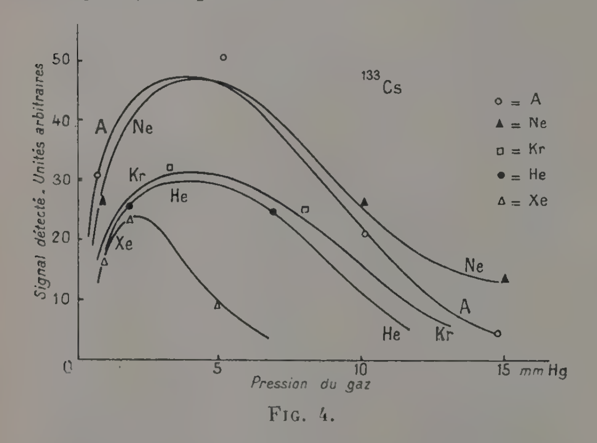


Fig. 4.

Il n'y a pas encore de théorie quantitative expliquant le déplacement de la fréquence des transitions hertziennes produit par les gaz tampons. Il est intéressant de noter que les courbes donnant l'intensité du signal en fonction de la pression des gaz tampons (*fig.* 4) se classent aussi dans le même ordre : les gaz produisant le maximum de déplacement de la fréquence produisent aussi le maximum de désorientation des atomes. La variation linéaire de la fréquence en fonction de la pression indique que le déplacement de la fréquence est directement proportionnel à la concentration des gaz tampons. Dans ce cas, pour un mélange de gaz, on aurait :

$$\delta = \Sigma\, p_i\, \delta_i \qquad (3)$$

où δ_i est le déplacement de la fréquence pour un gaz pur, et p_i la pression partielle de ce gaz dans le mélange ($\Sigma p_i = 1$). En particulier, pour obtenir un déplacement résultant nul par un mélange de gaz, on doit satisfaire les deux équations :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad \text{et} \quad p_1 + p_2 = 1. \qquad (4)$$

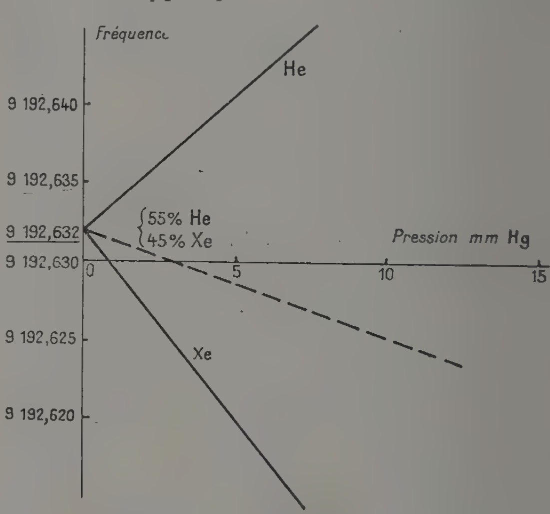


Fig. 5. — Fréquence en MHz.

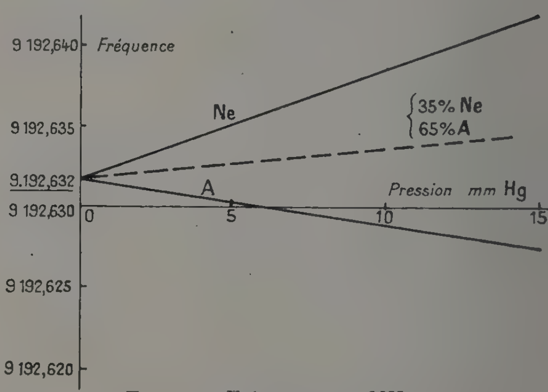


Fig. 6. — Fréquence en MHz.

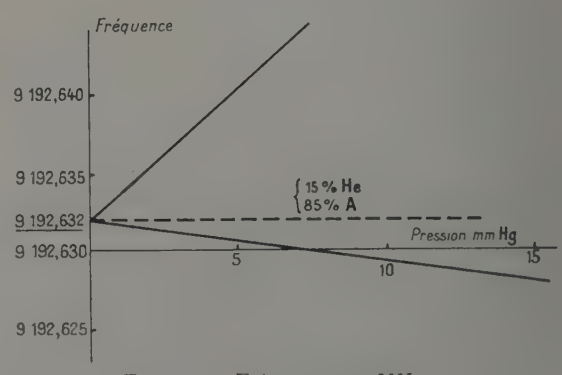


Fig. 7. — Fréquence en MHz.

Les figures 5, 6 et 7 montrent les résultats obtenus avec le césium et différents mélanges de gaz. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec cette théorie qualitative.

III. Largeur des raies de résonance des transitions hertziennes hyperfines dans l'état fondamental des atomes alcalins.

— L'effet de la pression des gaz tampons sur la largeur des raies des transitions

$$\Delta F = 1 \quad \Delta m_F = \pm 1,0 \text{ ou } \Delta F = 0 \quad \Delta m_F = \pm 1,$$

a déjà été signalé pour les atomes de sodium et de césium [5]. Cependant, par suite de la dépendance de la fréquence de ces transitions avec le champ magnétique, et par suite de la difficulté de produire des champs très uniformes dans la région d'une grande cellule à gaz, la plupart des largeurs de raie mesurées dans ces expériences était attribuée aux effets d'inhomogénéité du champ, et il était difficile d'estimer avec précision l'effet des gaz tampons. En utilisant la transition

$$\Delta F = 1 \quad m_F = 0 \rightarrow m_F = 0,$$

on peut éliminer en grande partie ces difficultés. Comme prévu par les mesures antérieures sur les transitions $\Delta m_F = 1$ et aussi par l'étude des temps de relaxation sur les atomes de sodium orientés [14], on a obtenu des raies très fines en utilisant des gaz tampons à des pressions relativement élevées.

Nous décrirons tout d'abord les résultats expérimentaux obtenus avec le sodium et le césium, et nous examinerons ensuite, brièvement, les différents mécanismes de relaxation pour interpréter ces largeurs de raie.

III. 1. Résultats expérimentaux. — Le montage expérimental a déjà été décrit dans la section II.1. De grandes bobines d'Helmholtz sont utilisées pour produire un champ uniforme de quelques dixièmes de gauss dans la région de la cellule à gaz. Par suite de la faiblesse du signal, il est nécessaire de détecter les transitions avec un amplificateur « lock-in » à bande passante très étroite. A cet effet, l'oscillateur de haute fréquence est modulé en fréquence à 30 cycles par seconde, avec une faible profondeur de modulation, et le signal de sortie de l'amplificateur photoélectrique est envoyé dans un détecteur de phase de façon à obtenir la dérivée de la courbe de résonance.

La largeur de la raie est définie comme la différence des fréquences correspondant aux maxima de la courbe dérivée. Par suite de la finesse des raies observées (facteur de surtension : « Q » de 50 millions environ) et par suite des difficultés expérimentales associées à de telles mesures, un élargissement des raies peut être produit par la méthode de mesure elle-même, par exemple : un effet peut être dû à la modulation de fréquence [15], un autre effet peut être dû à la saturation par le champ de haute fréquence. Ces effets sont apparents sur les figures 8 et 9 donnant les résultats de mesures faites sur le césium. Les valeurs des

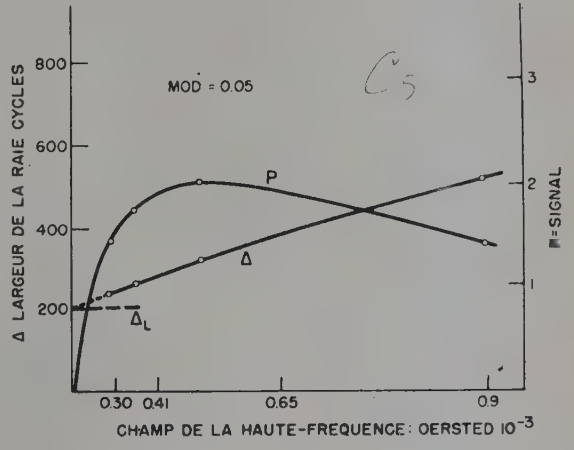


Fig. 8.

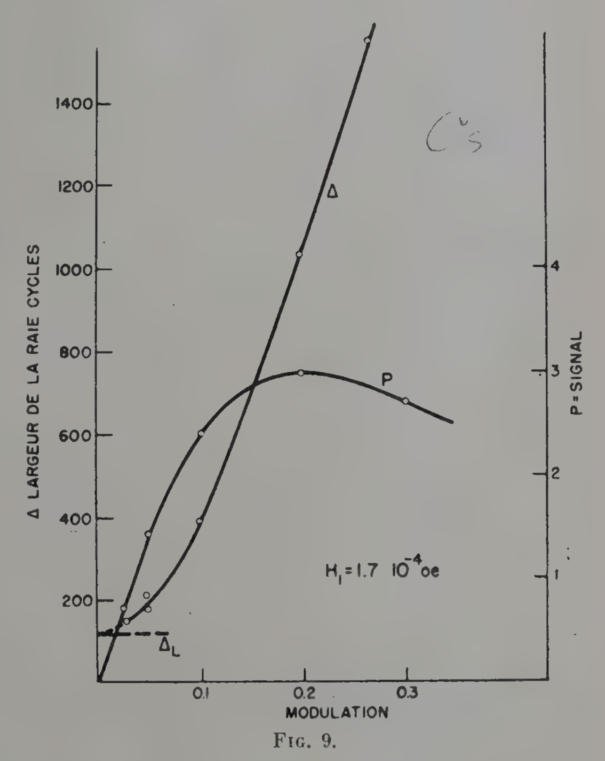


Fig. 9.

largeurs des raies Δ_L que nous indiquons dans la suite du texte sont les valeurs obtenues en extrapolant les courbes pour un champ nul et une modulation nulle. (Par suite du faible rapport signal/bruit de la détection dans ces conditions, les valeurs de Δ_L ne sont qu'approchées.)

En résumé, les résultats suivants ont été obtenus :

a) Les raies ont une forme de Lorentz.

b) Pour ^{23}Na à 120 °C $\Delta_L \approx 150$ à 200 cycles ($Q \approx 12.10^6$).

c) Pour ^{87}Rb à 29 °C $\Delta_L \approx 75$ à 100 cycles [16] ($Q \approx 80.10^6$).

d) Pour ^{133}Cs à 30 °C $\Delta_L \approx 100$ à 125 cycles ($Q \approx 10^8$).

e) Dans nos expériences, la largeur limite de la raie Δ_L n'a pas changé d'une façon appréciable en faisant varier la pression des gaz tampons entre 1 mm et 15 mm Hg pour le cas du césium, et en changeant la nature du gaz tampon (hélium, argon, azote, néon ou mélanges hélium-argon, etc...) bien que l'intensité du signal détecté change avec la nature du gaz (*fig.* 4).

f) Les mêmes résultats ont été obtenus quelle que soit la polarisation de la lumière excitatrice, ou encore en séparant les raies 8 521 Å et 8 943 Å dans le cas du césium.

III.2. Mécanismes de relaxation dans les cellules a gaz. — Plusieurs phénomènes de relaxation peuvent contribuer à élargir les raies de résonance dans les transitions hyperfines, et bien que ces mécanismes interfèrent les uns avec les autres dans une action résultante, ils vont être examinés séparément afin d'évaluer les ordres de grandeur :

a) *Largeur naturelle des raies.* — A l'état fondamental, et sans pompage optique, la vie moyenne des atomes alcalins est de l'ordre de 10^6 années ; cela correspond à une largeur de raie extrêmement faible. Aux températures relativement basses utilisées dans ces expériences, la concentration des atomes alcalins dans la cellule est en général plus faible que 10^{10} atomes par cm³ et, dans ces conditions, les phénomènes d'émission spontanée cohérente [17] ne contribuent pas beaucoup à la largeur des raies, par comparaison avec d'autres phénomènes de relaxation.

Avec le pompage optique cependant, la largeur naturelle de la raie peut être déterminée principalement par l'intervalle de temps entre deux excitations optiques consécutives de l'atome alcalin. Dans nos expériences, dans les conditions de pression des gaz tampons indiquées plus haut, nous n'avons pas observé de réduction de la largeur des raies en diminuant l'intensité de la lumière excitatrice, bien que ce phénomène ait été signalé pour des conditions différentes [14], [19].

b) *Élargissement des raies dû à l'effet Doppler.* — La largeur des raies dû à l'effet Doppler normal est donnée par la formule :

$$\Delta\nu = 7.2\ 10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M_0}}\,\nu_0 \qquad (5)$$

où ν_0 est la fréquence de la transition,
T la température absolue de la vapeur dans la cellule à gaz,
M la masse atomique de l'atome alcalin.

En introduisant un gaz tampon dans la cellule, on peut réduire $\Delta\nu$ par un facteur égal à $5,6\ L/\lambda$, où L est le libre parcours moyen des atomes alcalins dans les collisions avec les molécules du gaz tampon et λ la longueur d'onde de la radiation [2]. (La largeur de la raie est proportionnelle au libre parcours moyen, c'est-à-dire inversement proportionnelle à la pression du gaz tampon.) Le tableau II montre l'importance de l'effet Doppler réduit, calculé pour différents gaz tampons et pour une pression de gaz de 1 mm Hg.

TABLEAU II

Atomes alcalins	Effet Doppler normal Hz	Gaz tampons	Températ. Degrés C.	L 10^{-2} cm	Effet Doppler réduit Hz
^{23}Na		He	150	1,3	21
$\lambda = 16,9$ cm	5,5 10^3	Ne	150	1,4	23
		A	150	0,9	15
^{87}Rb		He	40	0,45	53
$\lambda = 4,4$ cm	9,4 10^3	Ne	40	0,5	62
		A	40	0,3	38
^{133}Cs		He	30	0,35	57
$\lambda = 3,26$ cm	10^4	Ne	30	0,4	70
		A	30	0,25	45

La largeur des raies mesurées étant au moins 2 à 3 fois la largeur de l'effet Doppler réduit, d'autres phénomènes de relaxation doivent entrer en jeu.

c) *Élargissement des raies dû aux chocs.* — Il peut se produire des chocs entre atomes alcalins, des chocs entre atomes alcalins et les parois de la cellule, des chocs entre atomes alcalins et molécules du gaz tampon.

1. Chocs entre atomes alcalins :

Aux températures considérées dans ces expériences, les chocs entre atomes alcalins, avec phénomène d'échange de l'électron de valence, ne sont

pas très importants car la concentration des atomes alcalins est faible (< 10^{10} atomes par cm^3). Des mesures faites sur le sodium avec argon à une pression de 1,5 mm Hg et à une température de 250 °C ont indiqué une largeur des raies de 3 kHz ; en extrapolant les mesures à une température de 150 °C, la largeur de la raie serait de l'ordre de 10 cycles.

2. Chocs des atomes alcalins contre les parois de la cellule :

En l'absence de gaz tampon, si on suppose que la désorientation et l'interruption de la radiation par les parois de la cellule sont les seules causes de relaxation, on peut calculer que, pour une cellule de 12 cm de diamètre avec du sodium à 120 °C, ou pour une cellule de 4 cm de diamètre avec du césium à 30 °C, le temps moyen τ entre les collisions d'un atome alcalin avec les parois de la cellule est de l'ordre de 10^{-4} seconde, correspondant à une largeur de raie de 1 700 Hz. Le gaz tampon, en réduisant la vitesse de diffusion vers les parois, augmente la valeur de τ et, en conséquence, réduit la largeur de la raie. Avec les valeurs indiquées dans le tableau II, $\tau \approx 10^{-2}$ seconde pour le sodium et $\tau \approx 3.10^{-2}$ seconde pour le césium. Cela correspond à des largeurs de raie de 16 à 5 Hz respectivement ; ces temps de relaxation sont trop longs pour expliquer les largeurs des raies obtenues expérimentalement. Les parois de la cellule ne paraissent pas être le facteur principal de relaxation car nous avons observé que la largeur des raies ne varie pas beaucoup avec la pression du gaz, ou quand on change le diamètre des cellules au césium entre 2,5 et 7,5 cm.

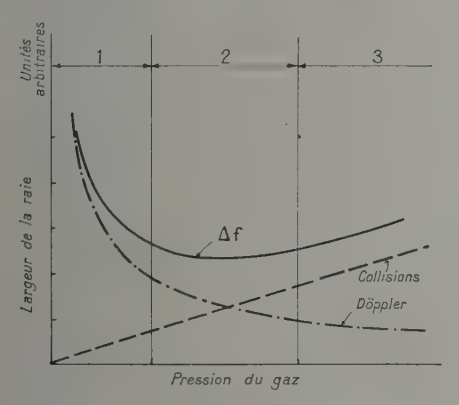


Fig. 10.

3. Chocs des atomes alcalins avec les molécules du gaz tampon :

Les collisions des atomes alcalins avec les molécules du gaz tampon peuvent produire un élargissement des raies aux pressions élevées. Une simple statistique montre que l'effet est linéaire avec la pression. Cela a été déterminé expérimentalement, récemment, avec le césium et des gaz tampons entre des pressions de 10 mm et 100 mm. Hg [18]. Par exemple, avec le néon à une pression de 10 mm Hg, la largeur de la raie est de l'ordre de 40 Hz. Elle s'élargit jusqu'à 80 Hz quand la pression du néon atteint la valeur de 50 mm. Hg.

La combinaison de l'effet Doppler et des chocs entre atomes alcalins et molécules du gaz tampon, peut conduire à une largeur des raies variant différemment pour différents intervalles de pression (cf. *fig.* 10). Dans la région 1, par exemple, la largeur des raies diminue avec la pression (cela correspondrait aux observations faites à basse pression [19]). Dans la région 2, la largeur des raies serait pratiquement indépendante de la pression (comme dans nos expériences).

Dans la région 3, la largeur des raies augmenterait lentement avec la pression (comme dans la référence [18]).

IV. **Conclusions.**

— L'introduction de gaz tampons dans une cellule à vapeur alcaline peut, dans certaines conditions de pression, altérer d'une façon appréciable la fréquence des transitions hertziennes hyperfines et la largeur des raies de résonance. La méthode de la double résonance, par pompage optique et par détection optique des transitions hertziennes, augmente considérablement le rapport signal/bruit de la détection ; on peut alors opérer à des températures relativement basses où les causes principales d'élargissement des raies semblent être l'effet Doppler réduit et les chocs des atomes alcalins contre les molécules du gaz tampon.

Nous sommes reconnaissants pour les conseils du Pr A. Kastler et du Dr T. R. Carver durant ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Arditi (M.) et Carver (T. R.), Convention Records of the I. R. E., March 1958.
[2] Dicke (R. H.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 472.
[3] Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1213.
[4] Robinson (H. G.), Ensberg (E. S.) et Dehmelt (H. G.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II 3.9 (January 29, 1958).
[5] Kastler (A.), *Nuovo Cimento*, 1957, vol. **6**, série X, n° 3, 1148. Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 255, 1952, **13**, 668. ; *Physica*, 1951, **17**, 191 ; *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 853. Barrat (J. P.), Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1196. Margerie (J.) et al., *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 474. Cohen (C.), Tannoudji, Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1027. Hawkins (W. B.) et Dicke (R. H.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1608, 1956, **98**, 478. Bender (P.), *Thesis*, Princeton University, 1956. Hartmann (F.), *Thèse*, Sorbonne, Paris, 1957. Blandin (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 2041. Skalinski (T.) *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1908. Carver (T. R.), Vander Ven (N. S.) et Dicke (R. H.) (sous presse).

DIAMAND (F.), LEGENDRE (J. M.) et SKALINSKI (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 90.

[6] DEHMELT (H. F.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487. BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 219. ARDITI (M.) et CARVER (T. S.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1012.

[7] BEATY (E. C.) et BENDER (P. L.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, May 1, 1958. ARDITI (M.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, May 1, 1958.

[8] CH'EN (S.) et TAKEO (M.), Bibliographic. *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 51.

[9] MARGUENAU (H.), *Phys. Rev.*, **76**, 121 585 A. ANDERSON (P. W.), *Phys. Rev.*, **76**, 1450 L.

[10] NY (T. Z.) et CH'EN (S. Y.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567 ; 1938, **54**, 1045.

[11] ANDERSON (R. S.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.

[12] FERMI (E.), *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.

[13] MASSEY (H. S. W.) et BURHOP (E. H. S.), « Electronic and Ionic Impact Phenomena », Oxford, 1932, 181.

[14] DEHMELT (H. F.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487.

[15] KARPLUS (R.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1027.

[16] CARVER (T. R.) (communication privée).

[17] DICKE (R. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 99.

[18] BEATY (E. C.) et BENDER (P. L.) (sous presse).

[19] KASTLER (A.) and al., *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1027.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 19, NOVEMBRE 1958, PAGE 881.

POMPAGE OPTIQUE DES ATOMES ALCALINS DANS UN GAZ ÉTRANGER SOUS HAUTE PRESSION ET DÉTERMINATION DE LA DISTRIBUTION DE SPIN

Par A. BLOOM
Varian Associates, Palo, Alto Californie (U. S. A.).

Résumé. — Nous avons mis au point des expériences sur le pompage optique et la résonance magnétique des vapeurs alcalines dans l'argon à des pressions supérieures à 20 mm Hg. Nous avons observé les résonances Zeeman de Na, K et Rb et les résonances hyperfines de Na et K. Nous avons étudié les intensités relatives des signaux en vue d'obtenir des informations sur la nature exacte du processus de pompage et sur la distribution des populations de spin dans les sous-niveaux de l'état fondamental.

On doit tenir compte de deux facteurs principaux pour décrire le pompage. L'un est l'inégale absorption des composantes spectrales de la lumière se traduisant par des différences d'intensité qui peuvent produire un pompage optique à l'arrière de la cellule d'absorption. Les cas les plus simples ont reçu des solutions mathématiques rigoureuses. L'autre facteur est le comportement des atomes dans les états optiquement excités. Nous avons fait le calcul approché de l'intensité du signal d'après l'une ou l'autre des hypothèses suivantes : *a*) tous les spins sont distribués au hasard parmi les sous-niveaux des états *P* avant la réémission de lumière et : *b*) (d'après une suggestion de Dehmelt) seuls les spins électroniques sont distribués au hasard, les spins nucléaires restant inchangés.

Les résultats expérimentaux semblent vérifier l'importance de l'absorption sélective de la lumière. Les intensités des signaux concordent généralement avec l'hypothèse d'une distribution complètement au hasard dans les états excités, sauf par exemple dans le cas du sodium qui est nettement en désaccord avec cette interprétation.

Pour le sodium, il semble possible de partir de lumière non polarisée et d'obtenir à l'arrière de la cellule d'absorption environ 90 % de la population dans l'état $F = 2$ (contre 62 % sans pompage). Si la lumière est polarisée circulairement, la population est de plus concentrée en 3 sous-niveaux magnétiques seulement.

Abstract. — Experiments have been performed on the optical pumping and magnetic resonance of alkali vapor, in argon with pressures greater than 20 mm Hg. The resonances observed have been the Zeeman resonance in Na, K and Rb, and hyperfine resonances in Na and K. Relative signal intensities have been studied with a view to obtaining information on the exact nature of the pumping process and the distribution of spin population among the ground state sublevels.

It is indicated that two principal factors have to be taken into account in order to describe the pumping. One is the preferential absorption of certain spectral components of the light, resulting in intensity differences which can produce optical pumping at the rear of the absorption cell. The simpler problems of this sort have exact mathematical solutions. The other factor is the behavior of atoms in the optically excited states. Approximate signal intensity calculations have been made, based on two alternative assumptions : *a*) that the spins are completely randomized among sublevels of the *P*-states before reemitting light, and *b*) following a suggestion of Dehmelt, that only the electron spins are randomized, the nuclear spins remaining unperturbed.

The experimental results appear to verify the importance of the preferential light absorption. The signal intensities agree generally with the hypothesis of complete randomization in the excited states, except for one example in sodium which is in clear disagreement with this interpretation. With sodium, it appears possible to start with unpolarized light and obtain, at the rear of the absorption cell, about 90 % of the population in the $F = 2$ state (as against 62 % when not pumped). If the light is circularly polarized, then the population is further compressed into only 3 magnetic sublevels.

Introduction. — A Varian Associates, nous avons récemment réalisé un certain nombre d'expériences de pompage optique, suivant des techniques proposées pour la première fois par nos collègues, Professeur Kastler [1] et Professeur Dehmelt [2]. J'ai choisi l'exemple particulier de la distribution des spins pour sujet de cet article, non seulement à cause de son intérêt propre, mais encore parce qu'il me donne l'occasion de mentionner presque toutes les techniques particulières employées pour faire nos expériences et en retirer nos informations.

Avant d'en venir au principal sujet de la discussion, je voudrais définir ce que j'entends par « haute pression de gaz étranger ». Bien que les spins des atomes alcalins dans l'état fondamental n'aient pas d'interaction avec le gaz étranger [3], Bender [4] et d'autres ont montré que les atomes optiquement excités présentaient eux une interaction considérable probablement dans la mesure où chaque collision désoriente le moment angulaire de l'électron.

A une pression de gaz étranger supérieure à

0,5 mm de Hg, un atome alcalin dans l'état excité a une forte probabilité de subir une ou plusieurs collisions avec le gaz étranger de sorte que, lorsqu'il revient à l'état fondamental, il n'a pas gardé le souvenir du sous-niveau auquel il appartenait. C'est l'existence de cette situation (désorientation totale des atomes durant la période d'excitation) que nous entendrons le terme « haute pression ». En ce sens et pour la discussion qui va suivre, il est sans importance que cette pression soit par exemple 5 mm ou 200 mm Hg.

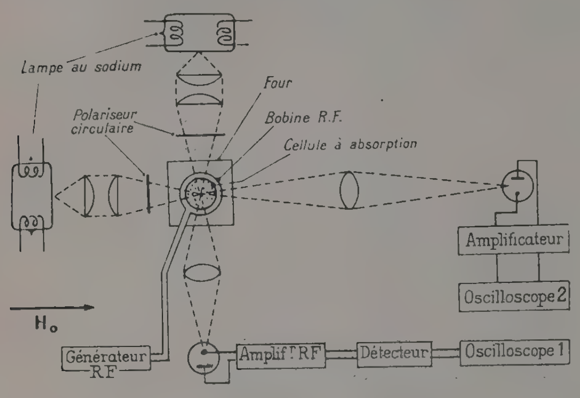


Fig. 1.

Dispositif expérimental. — La figure 1 est un diagramme schématique montrant le type d'appareil qui est utilisé en général dans ces expériences. En premier lieu nous avons un faisceau de la raie de résonance qui traverse la cellule d'absorption parallèlement à la direction du champ magnétique terrestre. Ce faisceau assure le pompage et fournit également un moyen de déterminer l'orientation de l'échantillon grâce au changement d'intensité de la lumière transmise. On peut réaliser une expérience

Fig. 2a.

complètement avec un faisceau parallèle à H_0, le générateur HF, la cellule photoélectrique et son amplificateur et un oscillographe. Bien qu'il ne soit pas représenté sur la figure, nous utilisons d'ordinaire un balayage sinusoïdal rapide pour moduler le champ de part et d'autre de la résonance associée à la fréquence HF considérée. Un faisceau lumineux à angle droit du champ appliqué peut aussi être utilisé pour la détection. A la résonance, il contient les fréquences caractéristiques des transitions quantiques de l'atome alcalin [2, 5]. L'amplitude de son signal est liée à la composante X de magnétisation, dans une expérience de résonance magnétique, de même que l'intensité du signal dans le faisceau lumineux primaire est liée à la composante Z. Il y a, il est vrai, de nombreuses variantes de ce montage. En fait, le faisceau secondaire n'a été utilisé que dans un petit nombre de nos expériences. Néanmoins le dispositif général reste le même.

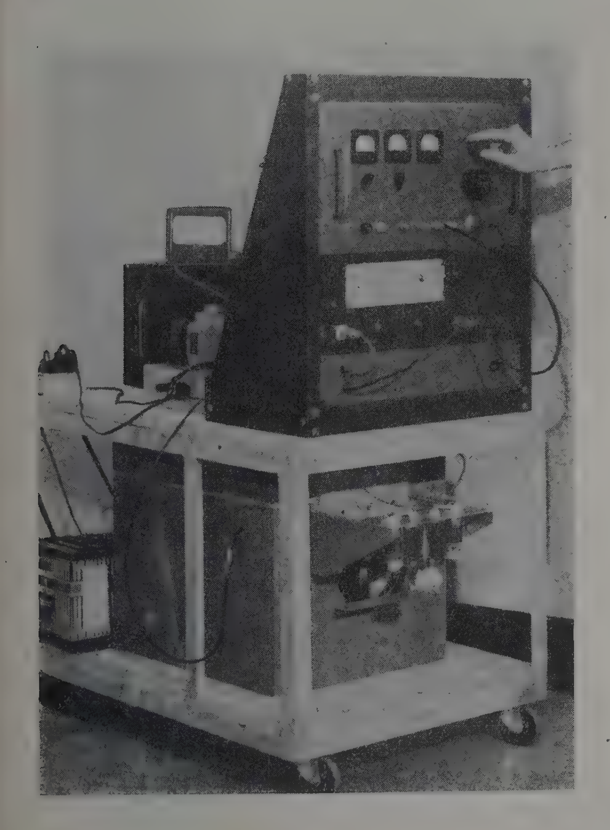


Fig. 2*b*.

La figure 2*a* est une assez vieille photographie de l'appareil construit à l'origine sur le schéma de la figure 1. On ne voit pas les enroulements servant à la modulation du champ ; en fait, ils sont bobinés autour des parois extérieures de l'appareil. A cause de la très grande finesse de la raie de résonance des vapeurs alcalines, on utilise un champ de balayage très faible et il est plus commode d'employer de grandes bobines qui produisent un champ uniforme et ne gênent pas l'expérimentateur. On remarquera sur la figure que, une fois le montage optique géométriquement déterminé et les conditions de fonctionnement établies, l'appareil lui-même se présente de façon simple. Il est très satisfaisant de voir qu'il est possible de faire de nombreuses expériences intéressantes et pleines d'enseignement avec un appareil aussi simple non seulement parce qu'il représente un agréable changement par rapport aux montages dans ce domaine, mais encore parce qu'il permet d'expérimenter de nouveaux types de montages avec un minimum d'efforts.

La figure 2*b* est une photographie plus récente montrant un oscillateur stabilisé utilisant la transition hyperfine $0 \rightarrow 0$ du sodium [6, 7]. On voit au fond le four contenant la cellule d'absorption et la cavité résonnante, et en avant la lampe à vapeur de Na sans électrodes. Le rack contient l'oscillateur UHF et la détection synchrone. La sortie de cette détection est appliquée à la tension plaque de la triode en tant que signal d'erreur et stabilise la fréquence de l'oscillateur à 10^{-7} près ou même mieux.

Expériences. — Le programme expérimental comprenait les transitions Zeeman (à environ 350 kc/s) du sodium, potassium, rubidium et les transitions hyperfines du sodium et du potassium. Les transitions Zeeman ont été également observées par l'expérience des faisceaux croisés. Dans tous les cas le gaz étranger était de l'argon spectroscopiquement pur sous 30 mm de pression sauf pour les résonances hyperfines du Na où la pression était de 100 mm. Les expériences suivantes nous ont renseigné sur la distribution des populations.

1) Nous avons mesuré les intensités relatives des différentes transitions hyperfines dans Na et K. Il faut noter que ces transitions ont des éléments de matrice hf différents. Dans le cas du potassium nous avons pu ajuster la hf à un optimum pour chaque résonance. Dans le cas du sodium, le contrôle était insuffisant pour des raisons techniques, mais il y a encore beaucoup à retirer des signaux observés.

2) Dans le cas du rubidium, nous avons testé l'efficacité d'un filtrage optique éliminant la raie $S_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$ à 7 800 Å. Avec seulement la raie 7 947 Å on pouvait s'attendre à pomper à peu près tous les atomes dans un seul sous-niveau magnétique [2, 5] avec un signal de résonance très supérieur à celui obtenu en utilisant les deux composantes. Le résultat de l'usage de ce filtre n'est pas aussi bon qu'on pouvait l'espérer car la cellule d'absorption joue elle-même le rôle d'un bon filtre

comme on le verra plus loin. Cependant son emploi permet de faire fonctionner la cellule d'absorption à une température plus basse puisqu'il suffit d'une épaisseur absorbante moindre, et il améliore le rapport signal sur bruit grâce au fait purement fortuit que le bruit de la lampe consiste surtout en radiations n'ayant rien à voir avec la raie de résonance [8]. Avec le filtre optique et une température de la cellule d'absorption de l'ordre de 30° on a de très bons résultats. La figure 3 montre le signal obtenu avec le Rb pour une largeur de bande de l'amplificateur égale à 10 kc/s environ.

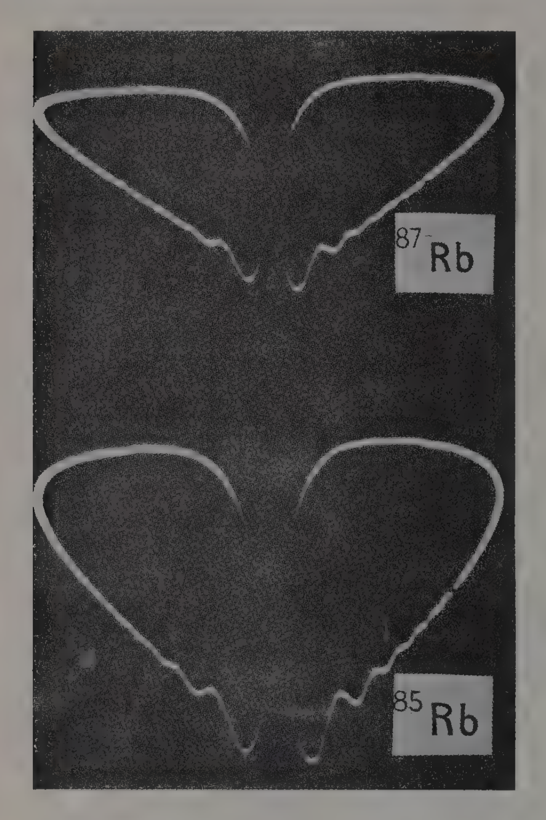


Fig. 3.

Je voudrais donner ici quelques explications sur la forme des courbes données dans cet article. Afin d'avoir l'amplitude de signal maximum, nous utilisons un balayage relativement large et une hf intense, de sorte que nous réalisons les conditions de «passage rapide» au sens de Bloch [9]. Ce qu'on observe par conséquent est un retournement du spin au moment du passage par la résonance suivi d'un retour lent aux conditions d'équilibre définies par le pompage, le temps de retour étant régi soit par le temps T_1 naturel, soit par la durée de vie de l'atome en présence de l'irradiation incidente. Quelques-uns des enregistrements rapportés ici montrent de la distorsion due au filtrage des fréquences basses. On doit remarquer que la largeur des enregistrements n'a rien à voir avec la largeur naturelle de la raie. Pour faire des mesures sur cette largeur naturelle, il faut réduire considérablement l'amplitude du balayage. Il est préférable dans ces conditions d'utiliser un amplificateur lock-in et un enregistreur.

Pour en revenir aux expériences,

3) Avec un balayage réduit, irradiation et radiofréquence affaiblis, nous avons mesuré la largeur de la raie Zeeman dans le ^{87}Rb. Le résultat, environ 130 c/s, peut avoir été déterminé par une modulation parasite à 60 c/s du champ de balayage que nous n'avons pu éliminer. Les quatre transitions pour $F = 2$ couvrent une bande de 110 c/s environ et par conséquent en faisant la part de la largeur naturelle, la raie est plus étroite que celle qu'on obtiendrait si les quatre niveaux avaient la même population de spin. De plus, aucun signal n'a pu être rattaché à une population des niveaux $F = 1$ [10]. Ces résultats sont en accord avec les conclusions tirées de l'étude des raies hyperfines du Na comme il sera vu plus loin.

4) Nous avons réalisé une expérience de précession libre analogue à celle de Packard et Varian pour les protons [11]. Le faisceau lumineux et un champ magnétique de polarisation sont appliqués perpendiculairement au champ terrestre. Quand le champ de polarisation est brusquement coupé, les spins précessent dans le champ terrestre et le faisceau lumineux est modulé à la fréquence de Larmor. Dans le sodium, le signal enveloppe est une simple exponentielle avec une constante de temps de 0.5 ms. Ce résultat indique aussi que les états $F = 1$ sont vidés par le pompage optique sinon on observerait un battement à 1 200 c/s environ entre les transitions $F = 1$ et $F = 2$.

Théorie. — Un calcul exact des distributions de spin et des intensités de signaux dans les expériences comme les nôtres est extrêmement difficile. On prendra en considération les phénomènes suivants :

A) L'effet de l'épaisseur finie et souvent considérable de l'échantillon provoquant une absorption sélective des composantes de la lumière incidente.

B) Les vitesses différentes d'absorption de la lumière incidente par les divers sous-niveaux.

C) La diffusion multiple.

D) La relaxation thermique qui tend à égaliser les populations des sous-niveaux.

L'effet C est petit dans les conditions des expériences et peut être réduit par une géométrie appropriée. Dans ce qui suit, nous supposerons qu'il représente une perturbation négligeable.

On peut réduire l'effet de la relaxation thermique en utilisant une lumière assez intense pour que la durée de vie dans l'état fondamental soit déter-

minée par l'absorption lumineuse plutôt que par la relaxation thermique. Dans ce cas les distributions de population sont indépendantes de l'intensité de la lumière initiale (elles ne dépendent que du rapport des composantes spectrales et des éléments de matrice optiques) et les signaux observés par la photocellule sont proportionnels à l'intensité absolue de la lumière. Nous avons étudié cette proportionnalité et trouvé qu'on pouvait rendre habituellement la source deux fois plus intense qu'il n'était nécessaire pour réaliser cette condition.

Nous allons maintenant traiter les effets de l'épaisseur optique et des vitesses d'absorption comme deux problèmes séparés. Naturellement dans une solution rigoureuse ils doivent être combinés.

A) INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR OPTIQUE. — Supposons provisoirement que les atomes dès qu'ils sont optiquement excités ont des probabilités égales de retourner vers un sous-niveau donné de l'état fondamental (ce point sera éclairci plus tard). Si P_i est la vitesse à laquelle un atome dans le ième niveau absorbe la lumière et a_i la population de ce niveau, la condition d'équilibre est que a_i est proportionnel à $\frac{1}{P_i}$. Naturellement $a_i P_i$ est l'absorption due réellement à ce niveau.

Supposons qu'il y ait dans la lumière plusieurs composantes I_α, I_β,... auxquelles correspondent les vitesses d'absorption $P_{i\alpha}$, $P_{i\beta}$, ... Nous choisirons une distance d'absorption normalisée x telle que l'affaiblissement de la composante I_α soit donnée par

$$\mathrm{d}I_\alpha/\mathrm{d}x = -\sum_i a_i P_{i\alpha},$$

$$\mathrm{d}I_\beta/\mathrm{d}x = -\sum_i a_i P_{i\beta},$$

où a_i et $P_{i\alpha}$ sont fonction de x.

Cependant a_i lui-même dépend de l'intensité totale : a_i prop. à $\frac{1}{P_i}$, où $P_i = P_{i\alpha} + P_{i\beta} + \ldots$

Si nous combinons ces conditions et que nous égalons à 1 la population totale, on peut écrire les équations suivantes :

$$\frac{\mathrm{d}I_\alpha}{\mathrm{d}x} = -\left(\sum_i \frac{1}{P_i}\right)^{-1} \cdot \sum_i \left(\frac{P_{i\alpha}}{P_i}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}I_\beta}{\mathrm{d}x} = -\left(\sum_i \frac{1}{P_i}\right)^{-1} \cdot \sum_i \left(\frac{P_{i\beta}}{P_i}\right), \quad \text{etc.}$$

Il n'y a pas en général de solution simple à ces équations car chaque équation dépend de l'intensité de toutes les composantes. Nous allons toutefois considérer un cas particulier.

1. *Séparation des composantes hyperfines.* — Considérons de la lumière incidente naturelle. Alors la vitesse d'absorption dans chaque sous-niveau magnétique ne dépend que de l'intensité lumineuse et non des différences entre les éléments de matrice optique. Supposons que la lumière ait deux composantes I_1 et I_2 susceptibles d'exciter les atomes dans les deux états hyperfins $F = 1$ et $F = 2$ respectivement. Soient a_1 et a_2 les populations de chacun des sous-niveaux magnétiques dans les états $F = 1$ et $F = 2$. Nous pouvons écrire

$$3a_1 + 5a_2 = \text{population totale } (= 1)$$

$$\mathrm{d}I_1/\mathrm{d}x = -3a_1 I_1$$

$$\mathrm{d}I_2/\mathrm{d}x = -5a_2 I_2$$

$$a_1 I_1 = a_2 I_2.$$

Cet ensemble d'équations a une solution rigoureuse comme suit : Si nous posons $I_1 = I_2 = 1$ à $x = 0$, on a

$$I_1 = \frac{1}{5}\left(1 + \sqrt{1 + 15\,\mathrm{e}^{-x}}\right),$$

$$I_2 = \frac{1}{3}\left(-1 + \sqrt{1 + 15\,\mathrm{e}^{-x}}\right).$$

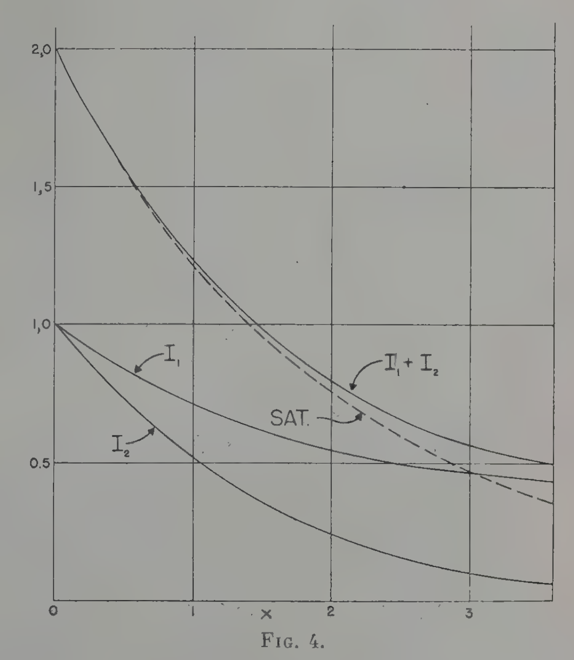


FIG. 4.

Les courbes sont montrées figure 4 de même que $I_1 + I_2$ qui est ce que la photocellule voit. Avec une forte intensité elles sont probablement valables jusqu'à $x = 3$. A partir de ce point, la relaxation thermique intervient pour compliquer le phénomène. Au point $x = 3$ on calcule les quantités suivantes :

$$a_1 = 0.04 \qquad 3a_1 = 0.12$$

$$a_2 = 0.175 \qquad 5a_2 = 0.88.$$

Au contraire si nous imposons l'égalité des populations ($a_1 = a_2 = 0.125$) nous avons

$$I_1 + I_2 = e^{-3x/8} + e^{-5x/8}$$

(courbe pointillée sur la figure). L'amplitude du signal provenant de la saturation de deux niveaux est probablement 1/4 de la différence indiquée, soit pour $x = 3$ environ 4 % de la lumière résiduelle.

2. *Effets de la polarisation circulaire.* — Supposons un atome de Na hypothétique de spin nucléaire 0 irradié par la raie D_1 polarisée elliptiquement. Chacune des deux composantes de polarisation circulaire σ^+ et σ^- agit sur l'un des deux sous-niveaux magnétiques et nous avons une situation analogue à celle du cas précédent. En résolvant les équations convenables nous obtenons ce qui suit : Soient I_0^+ et I_0^- les intensités à $x = 0$. Posons $I_0^+ - I_0^- = \delta$. On a

$$I^+(x) - I^-(x) = C^{te} = \delta$$

$$I^+(x) = (1/2)(\delta + \sqrt{\delta^2 + k e^{-x}}) \text{ pour } \delta \geqslant 0$$

k est déterminé par les conditions initiales.

Bien que la différence entre les composantes reste constante le degré de polarisation circulaire croît quand les deux composantes s'affaiblissent. Nous avons traité un cas idéalement simple, mais il est probable que, dans les expériences réelles, la lumière, si elle est partiellement polarisée au départ, gagne de la polarisation circulaire en traversant la cellule d'absorption.

3. *Séparation de D_1 et D_2.* — Nous avons traité complètement le cas d'un atome hypothétique de spin 1/2. Si D_1 et D_2 sont les intensités des composantes circulaires D_1 et D_2 respectivement les équations deviennent :

$$\mathrm{d}D_1/\mathrm{d}x = -3D_1 D_2/(D_1 + 2D_2)$$

$$\mathrm{d}D_2/\mathrm{d}x = -3D_2 (D_1 + D_2)/(D_1 + 2D_2).$$

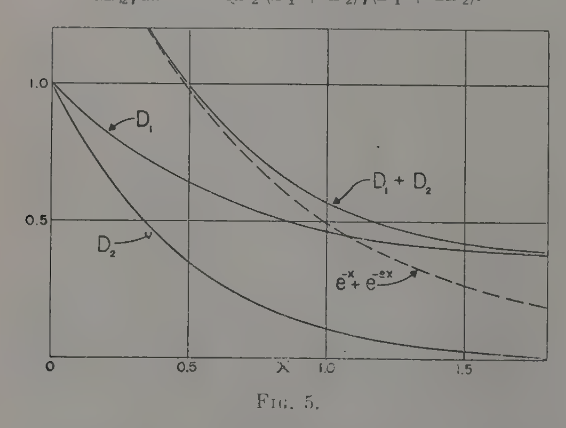


FIG. 5.

Ces équations ont été intégrées numériquement et les courbes sont tracées figure 5. Par comparaison, si on égalise les populations, on a $D_1 = e^{-x}$, $D_2 = e^{-2x}$. Le problème réel comportant un spin 3/2 est bien plus compliqué que ce qui est indiqué ici et de plus il doit tenir compte de la structure hyperfine. Nous envisageons de résoudre ultérieurement le problème complet à l'aide d'un calculateur. Provisoirement le cas simple est intéressant car il montre qu'on peut obtenir de bons signaux même avec de la lumière non filtrée.

Nous avons vérifié de la manière suivante que les signaux Zeeman observés sont surtout dus au processus d'autofiltration et non à une différence d'intensité dans la lampe elle-même. Dans l'expérience avec deux faisceaux lumineux croisés l'intensité du signal du faisceau transversal dépend parmi beaucoup d'autres facteurs directement de la différence de population produite par le faisceau primaire. Si nous utilisons un faisceau transversal très étroit nous trouvons qu'on peut obtenir un signal s'il traverse la partie arrière de la cellule d'absorption mais non s'il traverse la partie avant, en accord avec nos conclusions.

B) Effets dus aux états excités. — Nous considérons ici un pompage optique dans un échantillon mince. Étant données une certaine probabilité d'absorption de la lumière dans l'état fondamental et certaines conditions relatives à l'état excité, quelle est la population finale ? De nombreux problèmes de cette sorte ont été résolus [2, 4, 12, 13]. Pour cette raison, je n'entrerai pas dans le détail des calculs mais j'insisterai sur l'hypothèse déjà mentionnée selon laquelle les atomes dans l'état excité sont distribués complètement au hasard. Il y a quelque temps, Dehmelt nous fit remarquer que cette situation peut se produire quand la largeur naturelle dans l'état excité (due aux collisions) est supérieure à la séparation hyperfine. Dans ces conditions, on ne peut plus considérer F et m comme de bons nombres quantiques et à la place nous devons envisager un noyau indépendant qui interagit avec ses électrons selon une sorte de processus de relaxation. Nous avons achevé les calculs dans le cas extrême où le noyau n'est pas du tout perturbé tant qu'il est dans l'état excité. Un atome dans un sous-niveau de l'état fondamental de m donné, après interaction avec la lumière, retournera seulement dans un sous-niveau de même m ou $m \pm 1$. Le résultat pratique du calcul des intensités du signal est sans grand intérêt car l'hypothèse est trop excessive pour être pratiquement valable. Toutefois, un fait intéressant émerge du calcul. Dans l'hypothèse d'une distribution complètement au hasard dans l'état excité on peut montrer que l'effet de la résonance magnétique est toujours de diminuer la quantité de lumière atteignant la photo-cellule. Le calcul, dans l'hypothèse d'une cohérence de phase pour le noyau, montre qu'il est possible de trouver des transitions hyperfines du type $0 \leftrightarrow \pm 1$ dans lesquelles la lumière

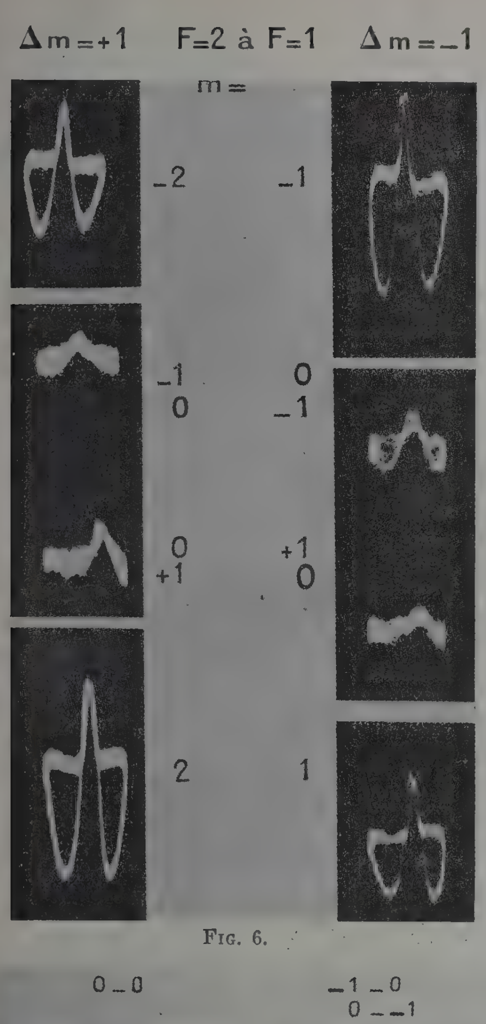


Fig. 6.

transmise augmente à la résonance. Ceci montre que l'apparition d'un signal « dans le mauvais sens », le cas échéant, indiquerait certainement que l'hypothèse de la désorientation complète n'est pas convenable. De tels signaux ont été observés dans le Na (*fig.* 7 et 8). Les circonstances indiquent que ceci est bien dû à une certaine cohérence de phase des noyaux dans l'état excité.

Résultats. — Les figures 6 et 7 montrent les signaux de résonance hyperfine du potassium et du sodium respectivement. Dans le potassium (*fig.* 6) la colonne de gauche montre les signaux en lumière σ^+, la colonne de droite en lumière σ^- et indique les transitions hf. Le principal intérêt de ces figures est la dissymétrie des transitions différant seulement par le signe de m et équivalente à un renversement du sens de polarisation de la lumière. Nous pensons maintenant que cette dissymétrie est due à un début de séparation des composantes hyperfines qui n'est naturellement pas complète vu la distance relativement faible des raies optiques. Si cette explication est correcte, il devrait être possible de voir les transitions indépendantes du champ dans le potassium. Nous avons cherché cette transition à l'aide d'un oscillographe et nous ne l'avons pas trouvée. Toutefois nous l'aurions peut-être vue en utilisant des récepteurs à bande étroite.

Si on élimine l'asymétrie, les intensités relatives concordent bien avec les hypothèses de la désorientation complète dans l'état excité. Les transitions π non représentées sur la figure concordent également avec ce schéma.

Les résultats pour le sodium sont indiqués figure 7. Nous ne montrons que la moitié du spectre hyperfin puisque l'inversion du sens de polarisation

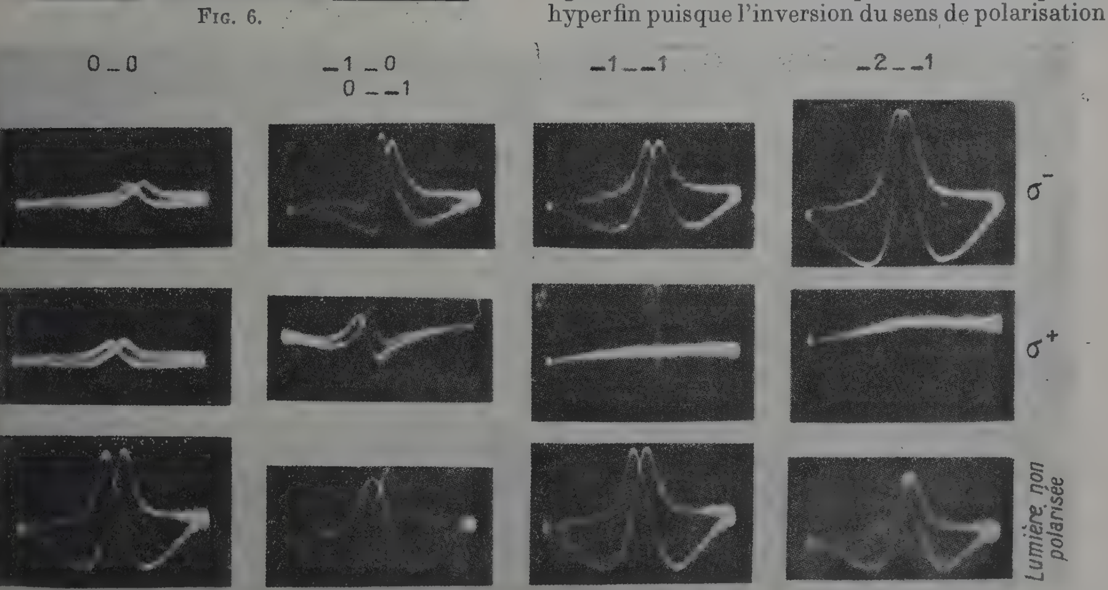


Fig. 7.

équivaut à montrer l'autre moitié. Dans le cas de la lumière naturelle (rangée du bas) toutes les amplitudes sont les mêmes (les petites différences sont dues à des différences dans l'accord de la cavité). La dissymétrie entre $+m$ et $-m$ déjà observée sur le potassium atteint ici de très grandes proportions. Ceci peut s'interpréter en



FIG. 8.

remarquant que, à l'arrière de la cellule d'absorption, tous les niveaux sont vides sauf $F = 2$, $m = -2, -1$ et 0. Un autre point intéressant est que le rapport des signaux avec ou sans polariseur, pour la raie indépendante du champ est égal au rapport des intensités de la lumière incidente (le polariseur a un facteur de transmission de 0,37). Ceci prouve que la polarisation ne modifie pas les populations des états $m = 0$ qui peuvent être calculées plus ou moins exactement par la séparation des composantes hyperfines comme il a été dit plus haut. A notre avis, d'après ces calculs si nous pouvons obtenir plus de 90 % des atomes dans l'état $F = 2$ avec de la lumière naturelle, les signaux avec de la lumière circulaire $\sigma^{\pm}$ montrent que nous devons avoir 30 % de la population dans les sous-niveaux $m = \pm 1$ et 50 % ou plus dans les sous-niveaux $m = \pm 2$ le signe étant celui de σ).

Enfin la figure 8 montre les raies $0 \longrightarrow -1$ et $-1 \longrightarrow 0$ du sodium en utilisant un balayage plus étroit et une hf plus faible que celle utilisée pour obtenir les courbes de la figure 7. D'après les formules de Breit-Rabi, la séparation entre les pics est 1 155 c/s. Cette figure montre clairement comme la figure 7 le renversement du signal d'une des composantes quand on utilise de la lumière circulaire. Il est intéressant de remarquer que c'est presque exactement ce qu'on pourrait attendre d'une cohérence de phase des noyaux sauf que c'est le pic de droite qui devrait être renversé. Ceci est le seul cas en apparence où notre schéma simple n'est pas suffisant pour interpréter les résultats. Il est toutefois remarquable qu'en introduisant dans un seul calcul tous les facteurs connus, nous ayons pu déterminer de façon quantitative les populations et les amplitudes des signaux.

RÉFÉRENCE

[1] KASTLER (A.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1954, A **67**, 853 ; *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 460.
[2] DEHMELT (H. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487 et 1924.
[3] BROSSEL, MARGERIE et KASTLER, *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 865.
COHEN-TANNOUDJI, BROSSEL et KASTLER, *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1027.
[4] BENDER (P. L.), *Thesis*, Princeton University, 1956 (non publié).
[5] BELL (W.) et BLOOM (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559.
[6] BELL (W.) et BLOOM (A.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 219.
[7] ARDITI (M.) et CARVER (T.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1012.
[8] Un effet semblable a été observé par KASTLER (communication privée).
[9] BLOCH (F.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460. La forme du signal a été calculée par E. SALPETER, *Proc. Phys. Soc.*, London, 1949, A **63**, 337.
[10] BELL (W.) et BLOOM (A.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Serie II, 1957, **2**, 384.
[11] PACKARD (M.) et VARIAN (R.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 941.
[12] HARTMANN (F.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1957.
[13] FRANZEN (W.) et EMSLIE (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1453.

DISCUSSION

L. Wilcox. — Quel est le résultat de la comparaison de l'intensité de la transition $m = 0 \rightarrow m = 0$ avec celles des autres transitions hyperfines ?

A. Bloom. — Avec une lumière non polarisée, toutes les transitions ont à peu près la même intensité, compte tenu de l'effet de la grandeur différente des éléments de matrice de la radiofréquence.

L. Wilcox. — Comment ceci est-il compatible avec ce qu'a trouvé le Dr Arditi, selon qui la transition indépendante du champ est moins intense par un facteur de l'ordre de 10^5 ?

A. Bloom. — N'ayant pas vu l'appareil du Dr Arditi, je ne peux savoir pourquoi il y a une telle différence dans le rapport signal sur bruit.

Commentaire de M. Arditi. — La différence est peut-être due aux sources de lumière d'excitation ou à la géométrie des cellules d'absorption utilisées.

L. Wilcox. — Êtes-vous satisfait du fonctionnement de vos polariseurs et filtres ? Je pense aux effets d'un système optique très divergent.

A. Bloom. — Nos polariseurs circulaires ne sont probablement pas très bons, et certains sont meilleurs que d'autres.

L. Wilcox. — Je désire éclaircir le point suivant : la fréquence de la modulation dans le système de détection à faisceau croisé est-elle bien la fréquence de l'oscillateur, et non la fréquence de Larmor ? Je parle du cas du régime permanent.

A. Bloom. — Je crois que le signal de sortie dans le cas de l'expérience du faisceau croisé est équivalent à celui d'une bobine dans les expériences ordinaires de résonance magnétique nucléaire, et par conséquent, en régime permanent, ce devrait être la fréquence de l'*oscillateur*.

ORIENTATION OPTIQUE DES ATOMES DANS LA VAPEUR DE CÉSIUM

Par TADEUSZ SKALINSKI

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie,
et laboratoire de Physique de l'E. N. S., Paris.

Résumé. — Étude détaillée des résonances basse fréquence ($\Delta F = 0$, $\Delta m_F = 1$) de l'état fondamental de l'atome ^{133}Cs. Les amplitudes des résonances ont été accrues par addition de xénon à une pression de 0,16 à 0,23 mm Hg. Toutes les résonances, prévues de type simple, double, triple ont été observées. Pour les amplitudes faibles de radiofréquence, la largeur des raies doubles est de l'ordre de 7,5 kHz.

Nous avons trouvé des largeurs du même ordre pour les raies haute fréquence $\Delta F = 1$ $\Delta m_F = 0, \pm 1$ observées sur les fréquences de 9 205,3 et 9 179,8 MHz. Un klystron asservi par horloge de quartz nous permettra de poursuivre cette étude.

Une étude détaillée de l'influence des gaz étrangers sur l'intensité des résonances basse fréquence de l'atome ^{23}Na a été faite par Hartmann. Nous nous bornons à présenter les résultats. A haute pression de gaz étranger, la relaxation se fait essentiellement par réexcitation optique des atomes orientés et désorientation à l'état excité ^2P.

Abstract. — A detailed study is made of low frequency ($\Delta F = 0, \Delta m_F = 1$) resonance lines in ^{133}Cs. This intensity is greatly increased by adding xenon at pressures ranging between 0,16 and 0,23 mm. At low r-f amplitudes the width of the $\Delta m = 2$ lines was of the order of 7,5 Kc, similar widths have been observed in high frequency transitions ($\Delta F = 1$, $\Delta m = \pm 1,0$) at 9 205,3 and 9 179,8 mc. They are essentially due to field inhomogeneities.

1. **Introduction.** — La méthode d'orientation des atomes par pompage optique, dont le principe a été formulé par Kastler [1] s'appuie sur le fait qu'en éclairant les atomes (dans un jet atomique ou dans la vapeur saturante) par la lumière des raies de résonance polarisées d'une façon convenable, on crée une inégalité de population entre les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental. La décomposition est due au champ magnétique constant H_0. L'application du champ oscillant de radiofréquence H_1, perpendiculaire ou parallèle à H_0 suivant les cas et de fréquence appropriée, produit, par résonance magnétique une égalisation des populations des sous-niveaux en cause, qui se manifeste par des changements de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière émise ou absorbée.

Les recherches détaillées sur les résonances magnétiques entre les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental du sodium ont conduit, entre autres, à la découverte des transitions à plusieurs quanta [2], [3], [4], [5] et à la mise en évidence de l'influence d'un gaz étranger sur le taux d'orientation atteint [6], [7].

Il semblait intéressant d'élargir les recherches d'orientation optique sur les atomes d'autres métaux alcalins.

Blandin et Barrat [8] ont montré l'existence de l'orientation dans la vapeur saturante du césium en présence d'hydrogène. Mais, le taux d'orientation étant très faible, les signaux de résonance étaient trop petits pour permettre de retrouver le spectre complet des résonances. L'étude de ce spectre fait l'objet du présent travail.

2. **L'effet Zeeman de l'atome de césium.** — L'orientation des atomes dans la vapeur saturante de césium se produit en principe d'une manière analogue à celle utilisée antérieurement pour le sodium [9], [10]. La cellule contenant du césium

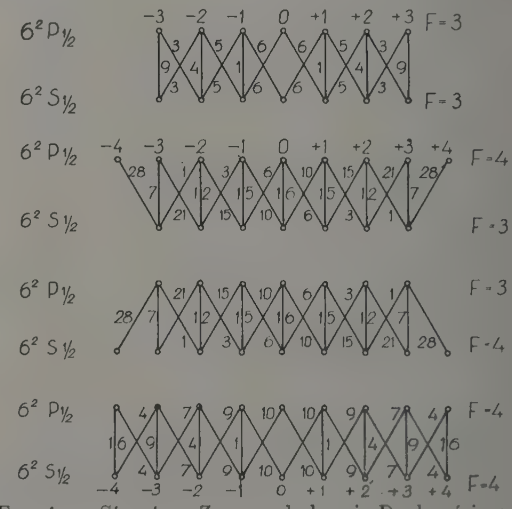


FIG. 1. — Structure Zeeman de la raie D_1 du césium.

est éclairée dans la direction du champ magnétique constant par la lumière du doublet de résonance infrarouge de ce métal

$$(\lambda_{D1} = 8\,943 \text{ Å}, \qquad \lambda_{D2} = 8\,525 \text{ Å})$$

polarisée circulairement. Comme le spin nucléaire

de l'atome du césium est 7/2, les niveaux énergétiques présentent une structure hyperfine. L'état fondamental $6\,^2S_{1/2}$ se décompose donc en deux niveaux hyperfins ($F = 3$ et $F = 4$), les états excités $6\,^2P_{1/2}$ en deux ($F = 3$ et $F = 4$) et $6\,^2P_{3/2}$ en quatre niveaux ($F = 2, F = 3, F = 4, F = 5$). En présence du champ magnétique extérieur faible, ces niveaux se décomposent, à leur tour, chacun en $2F + 1$ sous-niveaux Zeeman. La raie D_1 montre donc 84 et la raie D_2-128 composantes Zeeman (*fig.* 1 et 2). Il en résulte que l'analyse

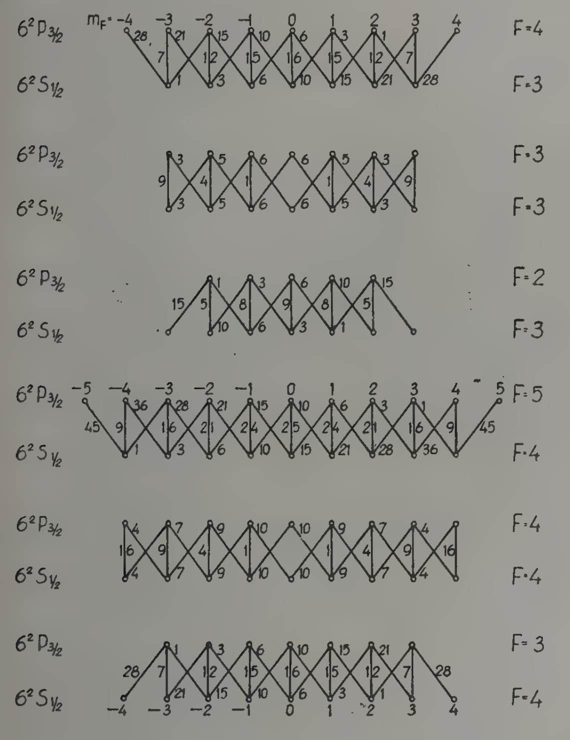


FIG. 2. — Structure Zeeman de la raie D_2 du césium.

exacte du processus de pompage optique est très compliquée. Les difficultés sont augmentées par le fait que la répartition spectrale de la lumière émise par les lampes à césium n'est pas connue.

Les énergies des sous-niveaux Zeeman en fonction de l'intensité du champ magnétique H_0 pour le cas général de « champ faible » sont données par la formule :

$$W(F, m_F) = \frac{a}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$$
$$-\left\{\frac{\mu I}{I}[I(I+1) + F(F+1) - J(J+1)]\right.$$
$$\left.+\frac{\mu J}{J}[F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]\right\}\frac{m_F H_0}{2F(F+1)}$$

où a est la constante de la séparation hyperfine, μ_I le moment magnétique du noyau et μ_J le moment magnétique de la couche électronique.

Le cas du champ « intermédiaire » est en général plus compliqué, mais quand $J = 1/2$ (le cas important des états fondamentaux des métaux alcalins) les énergies des sous-niveaux Zeeman sont données par la formule de Breit et Rabi [11] :

$$W(F, m_F) = -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} - \frac{\mu_I H_0 m_F}{I} \pm \frac{\Delta W}{2}\sqrt{1 + \frac{4m_F x}{2I+1} + x^2}$$

où

$$x = \frac{(g_J - g_I)}{\Delta W}\mu_B H_0.$$

Le signe « + » correspond à $F = I + 1/2$; le signe « — » à $F = I - 1/2$. ΔW est l'intervalle énergétique des niveaux en champ magnétique nul.

$$\Delta W = \frac{a}{2}(2I + 1) = hf_0.$$

Pour le cas du cœsium, on obtient en première approximation :

$$W(F, m_F) = \text{Const} \pm \frac{\Delta W}{2}\left(1 + \frac{m_F x}{4}\right).$$

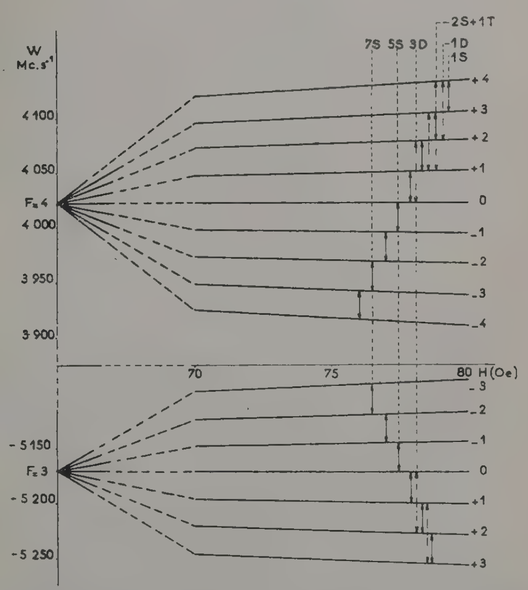


FIG. 3. — Effet Zeeman de l'état fondamental du césium. Les flèches indiquent les transitions simples (S), doubles (D) et triples (T).

Comme le facteur de Landé g_J pour l'état fondamental est égal à 2, il est évident que : 1) pour le système de sous-niveaux Zeeman de l'état $F = 3$, aux valeurs négatives de m_F correspondent les niveaux d'énergies les plus élevées. L'ordre des niveaux est inverse de celui de l'état $F = 4$.

2) Les différences d'énergie entre les sous-niveaux m_F, $m_F + p$ pour une valeur H_0 déterminée sont, pour les systèmes de sous-niveaux $F = 3$ et $F = 4$ sensiblement confondues.

La figure 3 représente l'effet Zeeman pour l'état fondamental du césium. Les résonances entre les sous-niveaux Zeeman d'un même état hyperfin $\Delta F = 0$ seront appelées « transitions basse fréquence ». Celles entre les sous-niveaux appartenant à des états hyperfins différents $\Delta F = 1$ seront appelées « transitions hyperfines » ou « transitions haute fréquence ». La première partie du présent travail est consacrée aux transitions basse fréquence, la deuxième aux transitions hyperfines.

Il est évident d'après la figure 3 qu'on doit avoir, pour les transitions basse fréquence 8 résonances simples, $\Delta m_F = 1$, 7 doubles $\Delta m_F = 2$, 6 triples $\Delta m_F = 3$, etc...

3. **Montage expérimental.** — Le dispositif expérimental est en principe un perfectionnement de l'appareillage de Barrat et Blandin [8]. Les éléments principaux sont les suivants (*fig.* 4) :

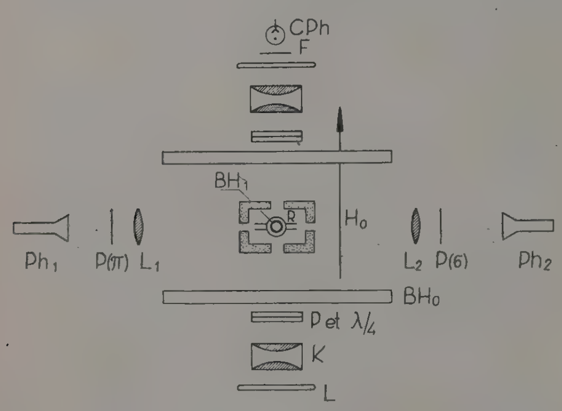


Fig. 4. — Appareillage d'orientation et de détection optique.
L, lampes à césium, K, condenseurs, P et $\lambda/4$ polaroïds et lames quart-d'onde, BH_0, bobines Helmholtz, R, cellule de résonance, BH_1, bobines créant le champ oscillant, L_1 et L_2, lentilles, Ph_1 et Ph_2, photomultiplicateurs, CPh, cellule photoélectrique, F, filtre optique.

1) Une boîte thermostatée, contenant la cellule de résonance qui contient un peu de césium et du gaz étranger. 2) Les bobines en position Helmholtz fournissant le champ magnétique, très homogène, avec leur système d'alimentation, de réglage et de mesure du courant magnétisant. 3) Le système d'éclairage produisant l'orientation optique. 4) Le générateur de radiofréquence, les bobines produisant le champ magnétique oscillant et le circuit détecteur. 5) Le système de détection optique : les photomultiplicateurs et leurs alimentations, le circuit de mesure des signaux de résonance magnétique.

La boîte en laiton est à doubles parois, séparées par une couche de laine de verre de 4 cm d'épaisseur. Un relais-soupape commandé par un thermomètre à contact règle le courant d'air froid qui thermostate la cellule. La cellule en verre pyrex de 7 cm de diamètre, munie de deux fenêtres planes et parallèles était reliée à un joint au palladium (pour les mesures avec l'hydrogène) ou à une bouteille remplie de sénon. Après la préparation habituelle (chauffage sous vide) on y a distillé un peu da césium, obtenu par réduction sous vide du bichromate de césium par le zirconium en poudre à 300-400 °C.

La pression d'hydrogène a été évaluée avec une jauge « Pyrovac », celle du xénon a été calculée d'après la loi de Mariotte (à partir de la pression de xénon dans la bouteille et des volumes : de la bouteille et de la cellule). En chauffant la bouteille au moyen d'un four électrique (jusqu'à 400 °C) on peut faire varier la pression du gaz dans certaines limites (de 0,16 à 0,21 mm de mercure).

Le champ magnétique est fourni par deux bobines Helmholtz de 60 cm de diamètre, comportant chacune un enroulement de 812 spires, alimentées par une batterie d'accumulateurs. La direction du champ des bobines est parallèle à celle de la composante horizontale du champ terrestre. L'homogénéité a été antérieurement étudiée par Blandin [8] avec un galvanomètre balistique et une bobine à induction. D'après ces mesures dans le volume de la cellule, le champ magnétique présente un défaut d'uniformité inférieure à 0,2 %. Les résultats des mesures des largeurs des raies (en particulier pour les transitions hyperfines ont montré que l'homogénéité est en réalité bien meilleure.

L'étalonnage précis du champ est donné par les positions des résonances mesurées. Il correspond à 21,27 $\pm$ 0,005 Oersteds par Ampère. Les mesures d'intensité du champ ont été effectuées en mesurant l'intensité du courant magnétisant (le shunt a été mis en série avec des bobines ; on a mesuré la tension aux bornes de ce shunt par la méthode de compensation avec un potentiomètre de précision). Le réglage avec un système de rhéostats a atteint une sensibilité de $6 \cdot 10^{-3}$ %.

L'éclairage est effectué par 4 lampes Philips, spéciales type SO, remplies de césium, deux de chaque côté de la cellule, disposées horizontalement. L'image des sources est formée au centre de la cellule par deux condenseurs de grand diamètre et de courte distance focale. La lumière est polarisée circulairement par des filtres polaroïd pour l'infrarouge proche suivis de lames quart d'onde.

Le générateur piloté par quartz, de fréquence 21,179 Mc/sec, alimente le circuit accordé, constitué de quatre spires (deux de chaque côté de la cellule en position de Helmholtz) et une capacité variable de quelques dizaines de pF en

parallèle. Un autre circuit accordé, muni d'un cristal redresseur, couplé avec le précédent, est utilisé pour les mesures de l'intensité relative du champ de radiofréquence.

La détection des signaux de résonance optique s'effectue dans la direction perpendiculaire à l'excitation, au moyen de deux photomultiplicateurs dont l'un mesure l'intensité I_π de la composante π, l'autre l'intensité I_σ de la composante σ de la lumière de résonance. Les courants des photomultiplicateurs sont mis en opposition par un pont de résistances équilibré en absence de résonance magnétique. Le signal de résonance magnétique est donc : $I_R = \Delta I_\pi - \Delta I_\sigma$.

Des galvanomètres de table, de sensibilité 10^{-9} A/div en série dans le circuit de chaque photomultiplicateur permettent de mesurer séparément l'intensité de résonances optiques I_π et I_σ. La sensibilité du galvanomètre mesurant le signal de résonance magnétique est de l'ordre de 10^{-11} A/mm.

Les mesures des signaux de résonance magnétique I_R et les mesures séparées de I_π et de I_σ ont montré que dans le cas du césium, les deux signaux optiques I_π et I_σ au moment de la résonance magnétique augmentent tous les deux, mais leur taux d'augmentation est différent. C'est le contraire qui a été observé dans le cas du sodium où $\Delta I_\pi > 0$, tandis que $\Delta I_\sigma < 0$. Alors que dans le cas du sodium le montage différentiel est très sensible, ce montage n'est pas adapté au cas du césium.

Dans la deuxième partie du présent travail, un autre dispositif différentiel a été adopté en remplaçant l'un des photomultiplicateurs par une cellule photoélectrique (Philips CV90) éclairée directement par la source excitatrice à travers un filtre isolant le doublet de résonance infrarouge du césium. Ce montage a augmenté considérablement la sensibilité de la détection et a permis d'étudier séparément les changements des composantes π et σ. Il a été utilisé dans les mesures des résonances hyperfines ainsi que dans les mesures de l'influence de la pression du xénon sur l'intensité des résonances basse fréquence.

Les photomultiplicateurs sensibles au proche infrarouge sont des photomultiplicateurs Lallemand à 12 étages. Pour réduire leur courant d'obscurité et obtenir un rapport favorable signal sur bruit, il est nécessaire de les refroidir jusqu'à — 80 °C.

Chaque courbe de résonance est tracée à fréquence du champ H_1 constante, en faisant varier le champ magnétique H_0. Pour les expériences sur les résonances basse fréquence, on a utilisé la fréquence $f = 27{,}179$ Mc/sec.

Les résonances basse fréquence

4. **Les résonances basse fréquence en présence d'hydrogène.** — Les premières mesures de résonances basse fréquence dans le césium en présence d'hydrogène avaient été faites par Blandin et

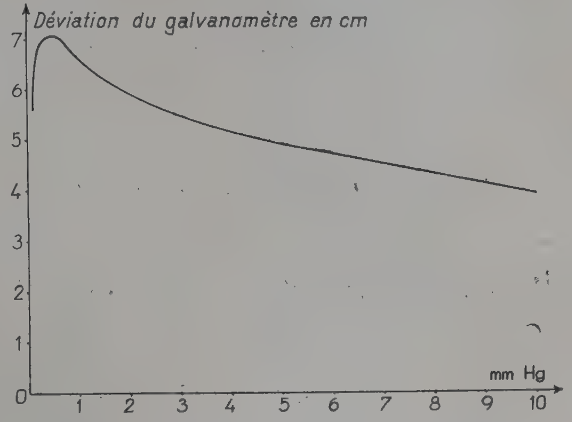


Fig. 5. — Influence de la pression d'hydrogène sur l'intensité de la résonance (— 4 → — 2).

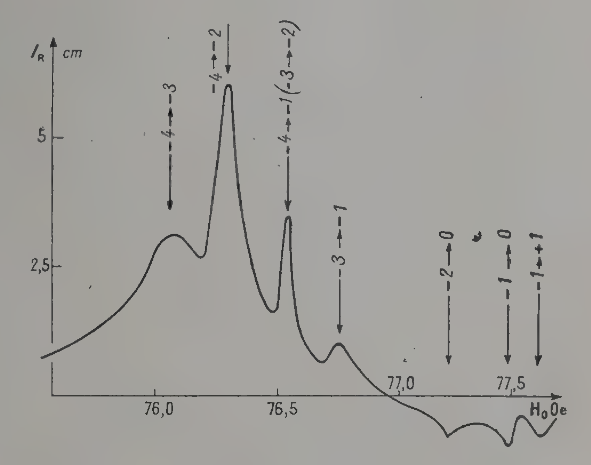


Fig. 6. — Spectre de résonance en excitation σ^+ en présence d'hydrogène.

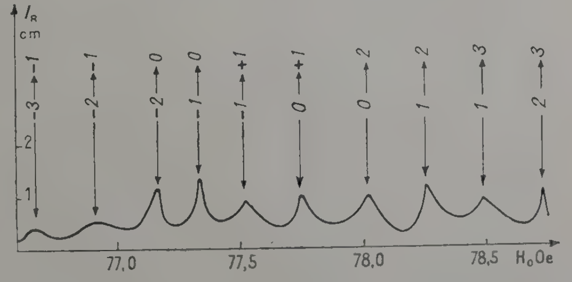


Fig. 7. — Spectre de résonance en excitation σ^- en présence d'hydrogène.

Barrat [8]. Nous avons repris ces expériences et les nouveaux résultats obtenus ont confirmé les leurs.

Nous avons commencé par étudier la variation du signal d'une résonance déterminée dans l'excitation σ^- en fonction de la pression de l'hydrogène. La courbe, de même allure que celles obtenues par Cohen-Tannoudji [7] dans le cas du sodium, montre un maximum pour une pression d'hydrogène de 0,6 mm de mercure (*fig.* 5).

Les spectres de résonances en excitation σ^- et σ^+ sont représentés sur les figures 6 et 7. Les positions et les intensités des résonances observées sont résumées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Excitation V			Excitation V		
Transition $m_F \longleftrightarrow m'_F$	Position maximum Oe	Intensité cm	Transition $m_F \longleftrightarrow m'_F$	Position maximum Oe	Intensité cm
—	—	—	—	—	—
$-4 \longleftrightarrow -3$	76,01	3,2	$2 \longleftrightarrow 3$	76,78	1,0
$-4 \longleftrightarrow -2$	76,24	6,0	$1 \longleftrightarrow 3$	78,55	0,9
$-4 \longleftrightarrow -1$	76,49	3,4	$1 \longleftrightarrow 2$	78,32	1,2
$-3 \longleftrightarrow -1$	76,70	1,0	$0 \longleftrightarrow 2$	78,08	1,0
$-2 \longleftrightarrow 0$	77,15	— 0,7	$0 \longleftrightarrow 1$	77,81	1,0
$-1 \longleftrightarrow 0$	77,39	— 0,9	$-1 \longleftrightarrow 1$	77,57	0,9
			$-1 \longleftrightarrow 0$	77,39	1,4
			$-2 \longleftrightarrow 0$	77,21	1,2
			$-2 \longleftrightarrow -1$	76,98	0,4
			$-3 \longleftrightarrow -1$	76,74	0,3

Une caractéristique frappante des spectres observés est la dissymétrie prononcée entre ceux obtenus en excitation σ^- et en σ^+ (cette dissymétrie avait été observée également par Blandin et Barrat). Un essai d'explication de cet effet sera donné plus loin.

Comme les signaux de résonance ne sont pas grands et que le rapport signal sur bruit n'est pas favorable, les positions des résonances n'ont pas été déterminées avec une très grande précision.

5. **Les résonances basse fréquence en présence de xénon** [12]. — Les résultats des mesures des résonances magnétiques en présence d'hydrogène ont montré que ce gaz n'est pas approprié comme « buffer » gaz pour le césium. Ce fait n'est pas étonnant, étant donné la grande différence entre la masse atomique du césium et celle d'hydrogène. Nous avons repris les mesures en remplaçant l'hydrogène par le xénon (dont la masse atomique est très proche de celle du césium). Nous avons utilisé ce gaz à une pression de 0,16 mm de mercure.

Nous avons obtenu ainsi une augmentation très remarquable du taux d'orientation, le facteur d'amplification des signaux par rapport à l'hydrogène étant de dix environ. Dans ces conditions, il a été possible de tracer le spectre complet des résonances en excitation σ^- (*fig.* 8) et en σ^+ (*fig.* 9).

Nous avons obtenu toutes les résonances simples, doubles et triples, mentionnées dans le chapitre 2. Le tableau 2 représente les résultats des mesures (voir p. 895).

Les courbes de résonance ont été tracées en changeant le champ H_0. Chaque division du potentiomètre correspond à 0,0213 Oe dans la région des maxima de résonance. Il a été tenu compte dans le tracé des abscisses de la composante horizontale du champ terrestre.

La comparaison des résultats des mesures en présence d'hydrogène et de xénon montre un très bon accord des positions des résonances observées.

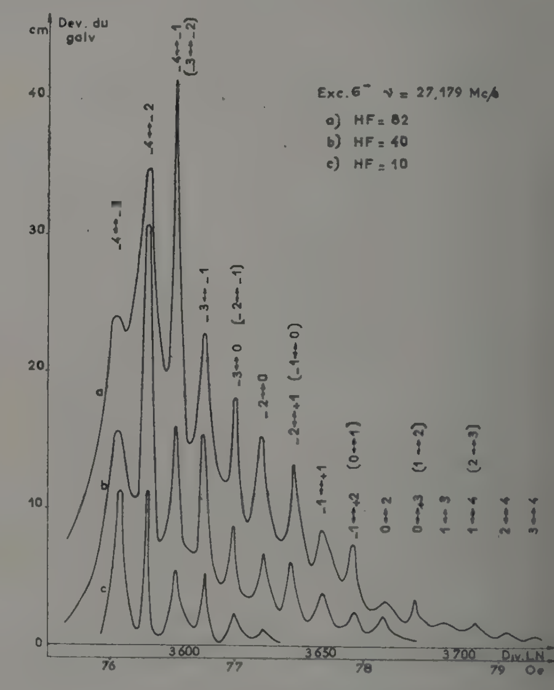


Fig. 8. — Spectre de résonance en excitation σ^- en présence de xénon.

Les intervalles entre les positions des résonances simples successives calculées d'après la formule de Breit et Rabi sont égaux à 0,451 Oe. La moyenne des mesures donne 0,453 Oe, ce qui présente donc

un accord à 0,5 % près avec les prévisions théoriques.

Même pour les puissances les plus faibles du champ de la radiofréquence utilisée, la saturation des résonances est assez prononcée. Les résonances simples sont élargies et on observe déjà toutes les résonances doubles. Les ailes des raies voisines sont superposées et en général il n'est pas possible d'évaluer les demi-largeurs de raies sans une erreur considérable. Mais les estimations des largeurs limites extrapolées pour $H_1 = 0$, de l'ordre de 7 Kc/sec, ont permis de conclure que l'inhomogénéité dH/H dans la partie de la cellule qui présente le volume d'observation ne dépasser pas la valeur de 0,03 %.

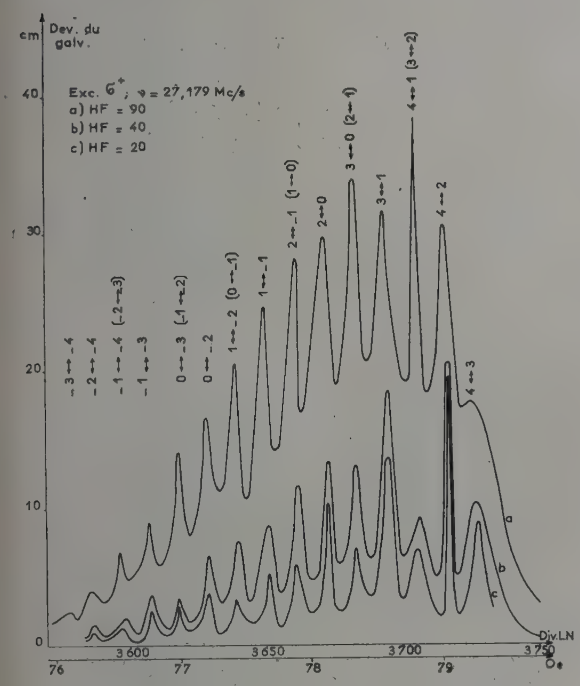


FIG. 9. — Spectre de résonance en excitation σ+ en présence de xénon.

6. **L'influence de la pression de la vapeur saturante du césium.** — Parmi les différents facteurs influant sur l'intensité des résonances magnétiques, la pression de la vapeur du césium joue un rôle important.

Lorsque cette pression de vapeur augmente, l'intensité de la lumière de résonance optique augmente fortement et par suite l'intensité des signaux de résonance magnétique. Une augmentation par un facteur trois de l'intensité de la lumière de résonance optique a été observée par le changement de la température de la cellule de 0° à 12 °C. En même temps, la dépolarisation des raies de résonance optique augmente. Pour le sodium excité par les raies D polarisées circulairement, une telle dépolarisation a été observée par Hanle [13]. Pour les champs magnétiques assez faibles (ce qui correspond aux conditions de nos expériences) le degré de polarisation diminue considérablement en fonction

TABLEAU 2

TRANSITION $m_F \longleftrightarrow m'_F$	POSITIONS (en Oe) ET INTENSITÉS RELATIVES (en cm) DES RÉSONANCES MAGNÉTIQUES — EXCITATION σ−					EXCITATION σ+				INTERVALLES ENTRE LES RÉSONANCES SIMPLES CONSÉCUTIVES Δx Oe
	Oe	I_1	I_2	I_3	I_4	Oe	I_5	I_6	I_7	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 4 ⟷ — 3	76,06	24,0	15,6	14,3	11,1	76,16	2,4	—	—	
— 4 ⟷ — 2	76,29	34,8	30,6	23,5	11,2	76,27	4,0	1,6	0,9	0,40
— 4 ⟷ — 1	76,51	41,5	16,0	9,2	5,4	76,51	6,8	2,0	1,4	
(— 3 ⟷ — 2)										
— 3 ⟷ — 1	76,76	22,7	14,3	11,5	5,2	76,72	9,0	3,7	2,5	0,45
— 3 ⟷ 0	76,96	18,0	8,5	4,6	2,2	76,96	14,1	3,4	3,0	
(— 2 ⟷ — 1)										
— 2 ⟷ 0	77,19	15,2	6,7	4,9	1,2	77,19	16,6	6,4	3,8	0,45
— 2 ⟷ 1	77,40	13,3	6,1	3,1	—	77,41	20,6	7,6	3,3	
(— 1 ⟷ 0)										
— 1 ⟷ 1	77,65	8,4	3,8	2,5	—	77,66	24,6	8,8	5,2	0,47
— 1 ⟷ 1	77,87	7,4	2,4	0,6	—	77,88	28,2	11,7	5,9	
(0 ⟷ 1)										
0 ⟷ 2	78,11	3,3	2,2	—	—	78,13	29,9	13,4	10,3	0,46
0 ⟷ 3	78,36	3,4	—	—	—	78,33	34,0	13,1	7,1	
(1 ⟷ 2)										
1 ⟷ 3	78,60	1,7	—	—	—	78,54	31,6	18,6	13,8	0,48
1 ⟷ 4	78,83	1,6	—	—	—	78,81	38,4	8,3	6,9	
(2 ⟷ 3)										
2 ⟷ 4	79,06	1,0	—	—	—	79,05	30,7	15,5	14,5	0,46
3 ⟷ 4	79,29	0,6	—	—	—	79,28	17,8	10,4	8,9	
Puissance du champ H_1		82	40	20	10	30	40	20		

de l'augmentation de la pression de 10^{-7} à 4.10^{-7} mm de mercure. D'après Hanle, cette dépolarisation est due aux collisions des atomes de sodium entre eux. Il paraît probable, étant donné les résultats de Barrat [14], que c'est la diffusion multiple qui est responsable de cette dépolarisation.

Parmi les autres effets désorientants, il ne faut tenir compte que des chocs des atomes orientés contre les parois de la cellule. Le nombre de chocs augmente avec la température de la cellule qui détermine la pression de vapeur.

L'expérience a été effectuée en traçant les courbes de résonance pour les quatre transitions (— 4 ←→ — 3; — 4 ←→ — 2 ; — 4 ←→ — 1 ; — 3 ←→ — 1) à huit températures différentes du thermostat (*fig.* 10).

Pour la température de 26 °C environ les résonances magnétiques disparaissent. Les conditions les plus favorables d'orientation correspondent à 13 °C, mais comme les facteurs dépolarisants et désorientants dépendent de la géométrie du montage, il faut considérer ce résultat comme caractérisant la cellule utilisée.

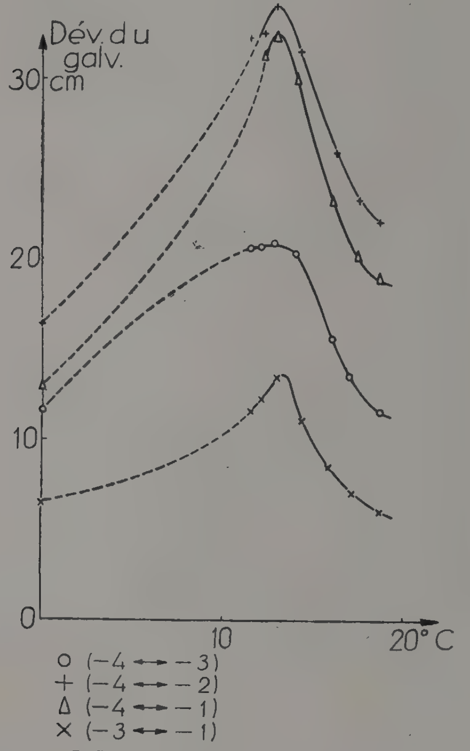


Fig. 10. — Influence de la pression de la vapeur saturante du césium (en abscisse la température de la cellule).

7. L'influence de la pression du xénon sur l'intensité des résonances magnétiques. — Le domaine limité de pression du xénon que nous avons pu couvrir (voir chap. 3) ne nous a pas permis de poursuivre des recherches systématiques sur l'influence de la variation de la pression sur l'intensité des résonances magnétiques. Néanmoins, les résultats obtenus ont été suffisants pour montrer que les conditions de l'expérience sont voisines des conditions optima. Les mesures ont été faites séparément pour la composante π et pour la composante σ de la résonance optique (avec une cellule photoélectrique en opposition avec un photomultiplicateur) pour les trois résonances

(— 4 ←→ — 3 ; — 4 ←→ — 2 ; — 4 ←→ — 1) en excitation σ^-. La bouteille remplie de xénon a été d'abord chauffée à 400 °C et après que l'état

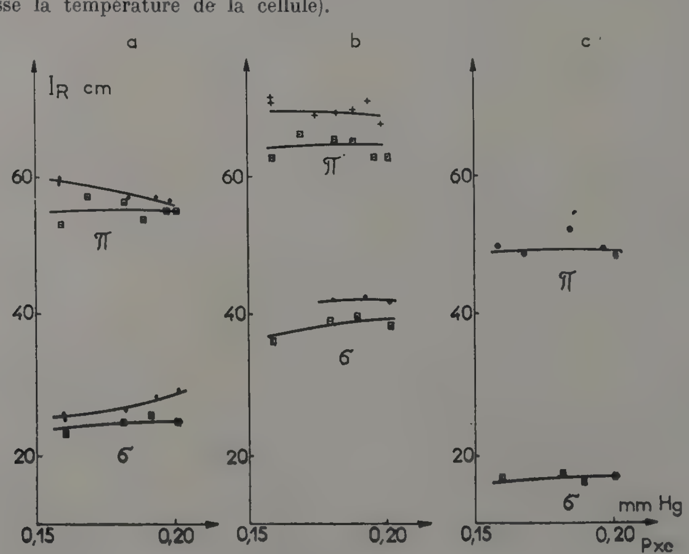


Fig. 11. — Influence de la pression du xénon sur l'intensité des résonances : *a*) — 4 ——— 2, *b*)— 4 —— — 1, *c*)— 4 ——— 3 pour les composantes et séparément.

d'équilibre fut atteint, on a tracé la courbe de résonance pour les trois transitions mentionnées ci-dessus. Le même procédé a été repris en laissant refroidir la bouteille à des températures différentes, d'intervalle 60 à 80°. Tous les résultats ont été normalisés au même niveau du signal de la résonance optique. La puissance du champ de radiofréquence est le même pour toutes les mesures.

Dans ces limites, les intensités des résonances sont presque indépendantes de la pression du xénon (*fig.* 11), ce qui montre qu'on est proche du maximum. La forme des raies de résonance, dans les limites des erreurs expérimentales, est la même pour toutes les pressions examinées.

Les transitions hyperfines (1)

8. **Le spectre des transitions hyperfines.** — L'effet Zeeman hyperfin de l'état fondamental du césium a été étudié par résonance magnétique dans un jet atomique par Rabi, Kusch et al. [15, 16] et dans la vapeur saturante par Roberts, Beers et Hill [17]. Dans ce dernier cas, les faibles différences de population dues à l'équilibre thermique suffisaient à assurer la détection des résonances par méthode radioélectrique. Les mesures décrites ici sont analogues dans leur principe à des mesures de résonance à basse fréquence entre sous-niveaux Zeeman d'un même niveau hyperfin. De grandes différences des populations entre les sous-niveaux Zeeman des deux états hyperfins $F = 3$ et $F = 4$ sont obtenues par le procédé du pompage optique [18]. Des mesures semblables avec du sodium, pour la transition $(2,0 \leftarrow\rightarrow 1,0)$ ont été récemment publiées par Arditi et Carver [19].

En utilisant la formule de Breit et Rabi, en approximation linéaire, il vient :

$$\left.\begin{aligned} W_{4,m} &= \text{Const.} + \frac{\Delta W}{2}\left(1 + \frac{mx}{4}\right) \\ W_{3,m'} &= \text{Const.} + \frac{\Delta W}{2}\left(1 + \frac{m'x}{4}\right) \end{aligned}\right\} \rightarrow -g_I \mu_0 H_0 m_F$$

La différence d'énergie est égale à :

$$W_{4,m} - W_{3,m'} = \Delta W + (m + m')\frac{\Delta W - x}{8}$$

et les fréquences des transitions sont données par :

$$\frac{W_{4,m} - W_{3,m'}}{h} = f = \frac{\Delta W}{h} + 0{,}35\ (m + m')\ H$$

ΔW étant la séparation de sous-niveaux hyperfins en champ nul ;

$\Delta W/h = f_0 = 9\,192{,}63$ Mc/sec la fréquence correspondante [20] ;

$m' = m, m \pm 1$.

(1) Cette partie du travail a été poursuivie avec le concours de M. Félix Diamand. Le montage de quelques éléments de l'appareillage haute fréquence a été effectué par M. Jean-Marc Legendre.

Il est donc évident que la fréquence f_1 du champ H_1, nécessaire pour induire les transitions entre deux sous-niveaux $m \geq 0$ est $f_1 > f_0$, tandis que celle f_2 pour les transitions entre deux sous-niveaux $m \leq 0$ est $f_2 < f_0$. Pour opérer dans la région de champ magnétique « faible », la différence $|f_0 - f_{1,2}|$ ne doit pas être grande. Dans nos expériences ces différences valent 12 Mc/sec environ ce qui a permis d'exécuter toutes les mesures dans des champs inférieurs à 40 Oe. Nous avons utilisé les fréquences :

$f_1 = 9\,205{,}3$ Mc/sec et $f_2 = 9\,179{,}8$ Mc/sec.

Le dispositif expérimental est, pour la partie optique, semblable à celui décrit précédemment. La cellule est la même que celle utilisée dans les expériences basse fréquence. Elle contient, comme gaz étranger du xénon à la pression de 0,16 mm de mercure.

La détection a été faite par le montage utilisant la cellule photoélectrique éclairée directement par la source excitatrice, mise en opposition avec le photomultiplicateur éclairé par la composante π de la lumière de résonance.

Une différence essentielle se présente dans la méthode de création d'un champ magnétique oscillant. Les bobines d'excitation ont été remplacées par un cornet terminant le guide d'onde et pouvant être disposé au-dessus de la cellule suivant deux orientations perpendiculaires entre elles permettant d'induire de préférence, l'une : les transitions $\Delta m = 0$; l'autre : les transitions $\Delta m = \pm 1$.

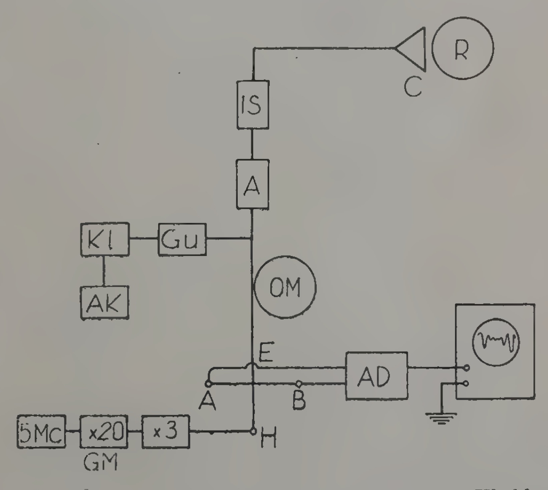


Fig. 12. — Le dispositif haute fréquence. Kl, klystron 2K25, Gu, guide unidirectif, A, atténuateur calibré, IS, indicateur du taux d'ondes stationnaires, C, cornet, R, cellule de résonance, OM, ondemètre, GM, générateur 5 Mc/sec et multiplicateur de fréquence A, B, H, diodes cristallines, AD, amplificateur différentiel.

La figure 12 présente le schéma du dispositif de haute fréquence. La puissance H. F. engendrée par un klystron 2K25 est rayonnée vers la cellule par

un cornet. Le klystron n'a pas été stabilisé en fréquence. On s'était contenté de le placer dans les conditions assurant une stabilité optimum (alimentation du chauffage et du réflecteur par batteries, refroidissement, découplage par un guide unidirectif). Un atténuateur calibré permet le réglage de la puissance. La fréquence de référence est un harmonique élevé de la fréquence d'un générateur piloté par quartz. Les battements obtenus entre cet harmonique et le signal du klystron sont examinés sur l'écran d'un oscilloscope. En réglant manuellement d'une manière continue la tension du réflecteur, on obtient le « battement nul » entre ces deux fréquences. La fréquence du klystron est alors identique à la fréquence de référence. Par « battement nul », il faut entendre un battement nul en moyenne au cours du temps, le klystron étant modulé en fréquence par des inductions parasites à 50 c/sec. La largeur de bande de cette modulation est de l'ordre de 1 à 3 Kc/sec.

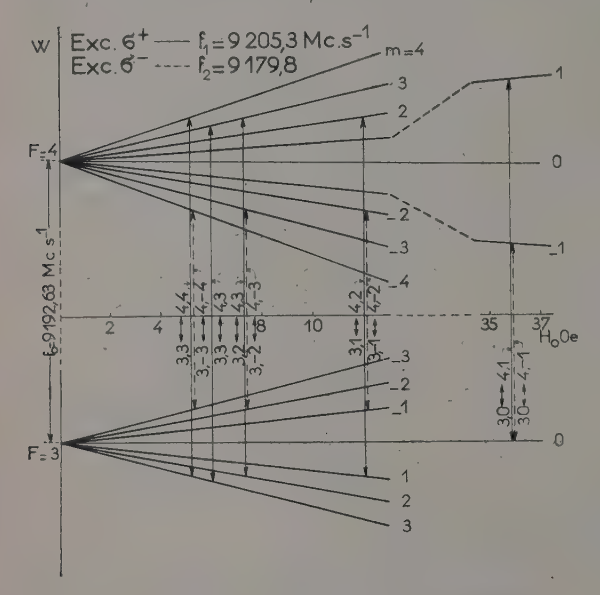


Fig. 13. — Les spectres des résonances hyperfines.

La puissance utile engendrée par le klystron est d'environ 10 mW, ce qui correspond au niveau de la cellule à un champ magnétique oscillant de l'ordre de 10^{-3} Oe. Dans ces conditions les signaux de résonance magnétique pour les plus fortes transitions hyperfines ont atteint 1 m de déviation du spot du galvanomètre, c'est-à-dire le même ordre de grandeur que les signaux de résonance basse fréquence.

Le spectre de résonance observé (*fig.* 13) se compose de 9 raies, dont 8 correspondent à des transitions $\Delta m = \pm 1$. Quatre d'entre elles ont été trouvées en excitation σ^+ (pour $m \geqq 0$), les quatre autres en excitation σ^- (pour $m \leqq 0$). Les doublets provenant des transitions :

$$(4, m) \leftarrow\rightarrow (3, m+1) \text{ et } (4, m+1) \leftarrow\rightarrow (3, m)$$

ne sont pas résolus. Des raies $\Delta m = 0$, seule la raie $(4, 3) \leftarrow\rightarrow (3, 3)$ a été suffisamment intense pour être observée en excitation σ^+ [2].

Comme les éléments de la matrice des probabilités de transition sont, pour toutes les transitions hyperfines de même ordre de grandeur (*fig.* 14), il

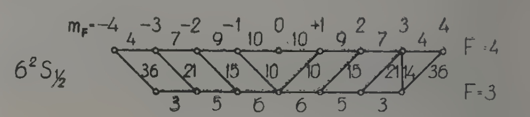


Fig. 14. — Probabilités de transition des résonances basse fréquence et haute fréquence de l'atome de césium à l'état fondamental.

faut conclure que les populations des niveaux $(4, m)$ et $(3, m)$ sont très proches l'une de l'autre, ce qui peut expliquer la faible intensité des résonances $\Delta m = 0$.

Le tableau 3 indique les valeurs des champs magnétiques H_0 (compte tenu de la correction du champ terrestre) pour lesquels ont été observés les centres des diverses résonances $(4, m) \leftarrow\rightarrow (3, m')$. Il indique également les intensités relatives I observées (déviations du spot du galvanomètre).

Les positions des résonances correspondent aux prévisions théoriques à 1 % près. Les divergences proviennent d'une connaissance insuffisante de la fréquence du quartz du générateur de référence et de ses fluctuations dues aux changements de température.

9. **La largeur des raies des transitions hyperfines.** — Malgré les difficultés dues au manque d'une stabilisation automatique de la fréquence du klystron nous avons pu tracer quelques courbes de distribution d'intensité dans les raies des plus fortes résonances hyperfines, à savoir $(4, 4 \leftarrow\rightarrow 3,3)$ et $(4, 3 \leftarrow\rightarrow 3,2)$ et en déduire les demi-largeurs. Les résultats des mesures étaient bien reproductibles. Les demi-largeurs, égales pour les deux raies examinées, valent 7 Kc/sec. La figure 15 reproduit l'une des courbes de résonance $(4,4 \rightarrow\rightarrow 3,3)$ relevé point par point.

Pour avoir une idée sur l'élargissement éventuel des raies sous l'action du champ de radiofréquence, nous avons effectué une étude de la saturation de la raie, en affaiblissant la puissance H. F. dans des rapports connus. Le résultat reproduit présente la variation du signal de résonance avec la puissance H. F. Pour la puissance H. F. maximum disponible on voit une tendance à la saturation.

[2] La raie $(-4, -3) \longleftrightarrow (-3, -3)$ en excitation σ^- doit être de même intensité que la raie observée. Nous n'avons pas vérifié ce fait.

TABLEAU 3

LES RÉSONANCES HYPERFINES

EXCITATION σ— POUR f_1 = 9 205,3 Mc/sec			EXCITATION σ+ POUR f_2 = 9 179,8 Mc/sec		
TRANSITION	H_0 Oe	I cm	TRANSITION	H_0 Oe	I cm
4,4 ⟷ 3,3	5,19	60	4, — 4 ⟷ 3, — 3	5,23	60
4,3 ⟷ 3,2	7,27	14	4, — 3 ⟷ 3, — 2	7,33	16
4,2 ⟷ 3,1	12,06	4	4, — 2 ⟷ 3, — 1	12,24	4,5
4,1 ⟷ 3,0	35,80	1	4, — 1 ⟷ 3, 0	35,85	1
4,3 ⟷ 3,3	6,00	4,5			

Au contraire, comme cause essentielle d'élargissement des raies il faut considérer l'instabilité du klystron (voir chap. 8) ainsi que l'inhomogénéité du

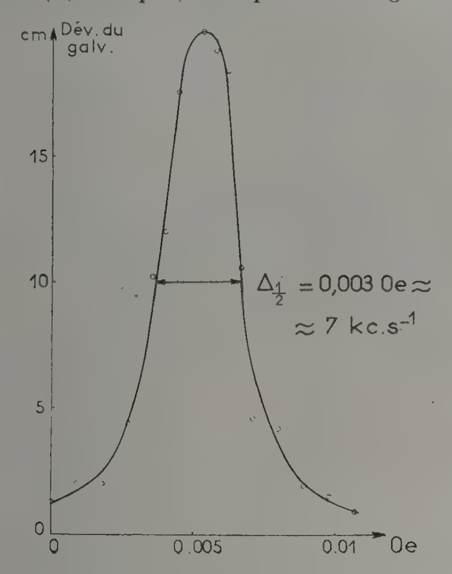


FIG. 15. — Courbe de résonance 4,4 — 3,3.

champ magnétique (voir chap. 5). L'addition de xénon doit produire, par contre, un affinement des raies lié à un double mécanisme : D'une part la relaxation due aux collisions des atomes de césium contre les parois est réduite par la présence du gaz, d'autre part l'effet Doppler se trouve réduit par l'effet Dicke [21], [22].

La demi-largeur dopplerienne calculée d'après la formule :

$$\delta_{1/2} = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

donne une valeur de l'ordre de 5,8 Kc/sec, qui est très proche de celle mesurée. Mais d'après Dicke, en présence d'un gaz étranger, ne produisant pas d'extinction de la résonance optique (ou d'une façon plus générale n'influençant pas les états énergétiques d'un atome considéré), lorsque le libre parcours moyen est petit par rapport à la longueur d'onde du rayonnement, l'élargissement conditionné par effet Doppler est sensiblement diminué. Dans le cas où l'effet Doppler est prépondérant pour l'élargissement de la raie, la forme de celle-ci

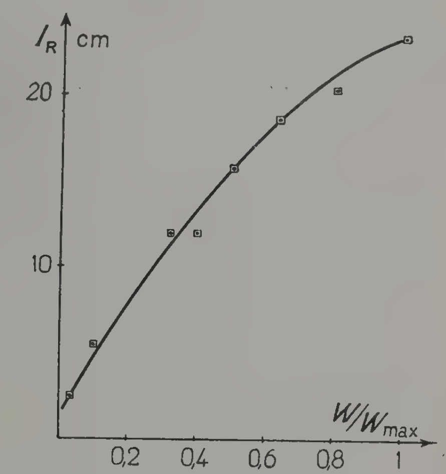


FIG. 16. — Variation du signal de résonance 4,4 — 3,3 avec la puissance haute fréquence.

est lorentzienne et donnée par la formule

$$I(\nu) = I_0 \frac{2\pi D/\lambda^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + (2\pi D/\lambda^2)^2}$$

D étant le coefficient de diffusion des atomes dans le gaz étranger ; $4\pi^2 D/\lambda^2$ la demi-largeur en c/sec.

Les conditions de la présente expérience correspondent aux conditions d'application de cette formule établie par Dicke. Le libre parcours moyen de l'atome de césium dans le xénon est de l'ordre de $L = 0{,}035$ cm. Le coefficient de la diffusion est, par suite, $D = 2{,}9 . 10^2$ cm²/sec. La longueur d'onde de rayonnement est égale à 3 cm. Pour la demi-largeur on obtient alors 0,3 Kc/sec. Les largeurs observées de l'ordre de 7 Kc/sec sont en accord avec l'effet global de toutes les causes d'élargissement indiquées.

Ce travail a été exécuté pendant mon séjour au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure à Paris. Je tiens à remercier M. A. Kastler pour l'accueil affectueux qu'il m'a fait dans ce labo-

ratoire et pour avoir dirigé mes recherches, M. J. Brossel pour l'aide constante qu'il me donnait ainsi que pour ses précieux conseils. Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à tous mes collègues du Laboratoire pour leur intérêt amical et pour nos discussions fructueuses.

Je remercie l'Académie Polonaise des Sciences pour m'avoir offert la Bourse de Recherches qui m'a permis d'effectuer ce travail.

RÉFÉRENCES

[1] Kastler (A.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 255. *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 858 ; *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 460.
[2] Brossel (J.), Cagnac (B.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 984.
[3] Brossel (J.), Margerie (J.) et Winter (J. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 556.
[4] Margerie (J.) et Brossel (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 373.
[5] Winter (J. M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 375 et 600.
[6] Brossel (J.), Margerie (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 865.
[7] Cohen-Tannoudji (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1027.
[8] Blandin (A.) et Barrat (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 2041.
[9] Barrat (J. P.), Diplôme d'études supérieures, Paris, E. N. S., 1954.
[10] Barrat (J. P.), Brossel (J.) et Kastler (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 1196.
[11] Breit (G.) et Rabi (I. I.), *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2082.
[12] Skalinski (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1908.
[13] Hanle (W.), *Z. Physik*, 1927, **41**, 164.
[14] Barrat (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
[15] Kusch (P.), Millman (S.) et Rabi (I. I.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1176.
[16] Millman (S.) et Kusch (P.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 438.
[17] Roberts (A.), Beers (Y.) et Hill (A. G.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 112.
[18] Diamand (F.), Legendre (J. M.) et Skalinski (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 90.
[19] Arditi (M.) et Carver (T. R.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1012.
[20] Essen (L.) et Parry (J. V. L.), *Nature*, 1955, **176**, 282.
[21] Dicke (R. H.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 472.
[22] Wittke (J. P.), *Thèse*, Princeton, 1955.

DISCUSSION

L. Wilcox. — De combien change l'intensité du rayonnement de fluorescence à la résonance magnétique, dans un exemple typique ?

T. Skalinski. — Les résonances hyperfines les plus intenses correspondent à une variation d'environ 15 %.

L. Wilcox. — Nous pouvons donc probablement en déduire, à partir des mesures de variation de la lumière transmise directement (environ 10 %), que 10 % approximativement de la lumière infrarouge de la source se trouve située dans la raie d'absorption optique de la cellule.

A. Bloom. — Cette estimation est compatible avec nos mesures.

POMPAGE OPTIQUE D'IONS PARAMAGNÉTIQUES DANS LES SOLIDES

Par G. W. SERIES et M. J. TAYLOR
(Clarendon Laboratory, Oxford)

Résumé. — Une condition essentielle pour pouvoir aligner des atomes ou des ions par pompage optique est que la vitesse de pompage doive être comparable à la vitesse de relaxation dans l'état fondamental. Des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-6} sec ont été mesurés sur quelques ions paramagnétiques, à l'état solide même à la température ordinaire : les temps les plus longs ont été trouvés dans le cas des ions dont l'état fondamental n'a pas de moment angulaire orbital.

Pour les ions dont les spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet sont les mieux connus, les forces d'oscillation correspondent à des valeurs de l'ordre de 10^{-6}, ce qui est insuffisant. L'ion Europium divalent, d'état fondamental $^8S_{7/2}$ possède une bande d'absorption vers 3 380 Å dont la force d'oscillation est de l'ordre de 6.10^{-3}. Ceci pourrait suffire pour obtenir une vitesse de pompage satisfaisante. Le manganèse divalent, état $^6S_{5/2}$ phosphorescent dans le sulfure de zinc possède des bandes d'absorption d'une force d'oscillation de l'ordre de l'unité. Mais ces bandes sont situées dans l'ultraviolet extrême.

Les auteurs sont en train de faire des essais pour obtenir des effets de pompage optique dans Eu^{++}.

Abstract. — An essential requirement in the alignment of atoms or ions by optical pumping is that the pumping rate be at least comparable with the rate of relaxation from the ground states. Relaxation times of the order of 10^{-6} secs have been measured for some paramagnetic ions in solids even at room temperature : the longest times are found for those ions whose ground states have no orbital angular momentum.

The better known features of the visible and ultra-violet absorption spectra of these ions have oscillator strengths of the order 10^{-6}, which is too small. Divalent europium ($^8S_{7/2}$) has an absorption band in the region 3 380 Å whose oscillator strength is about 6×10^{-3}, which might be sufficient for the attainment of a satisfactory pumping rate. Divalent manganese ($^6S_{5/2}$) in zinc fluoride phosphor has an oscillator strength of order unity in the vacuum ultraviolet.

Attempts to induce alignment in Eu^{++} by optical pumping are in progress.

Introduction. — Les premières expériences de pompage optique qui ont été effectuées par Kastler, Brossel et leurs collaborateurs les ont amenés, eux et d'autres, à envisager la possibilité d'orienter ou aligner des noyaux radioactifs par interaction avec les atomes alignés. La principale difficulté dans ces expériences avec des noyaux orientés en phase vapeur semblerait provenir du nombre beaucoup plus grand de noyaux non orientés adsorbés sur les parois de la cellule qui renferme la vapeur. Cette difficulté serait particulièrement grave avec le sodium comme l'ont montré les travaux effectués au laboratoire de l'École Normale.

Dehmelt a montré que l'on peut effectuer le pompage optique en présence d'un gaz étranger sous assez forte pression, dans des conditions où le niveau supérieur du processus de pompage optique est complètement dépolarisé. Le pompage optique peut être interprété par des différences entre les probabilités d'excitation des atomes à partir des différents sous-niveaux magnétiques du niveau fondamental : il n'est pas nécessaire de connaître en détail la distribution des atomes entre les sous-niveaux du niveau excité.

Ces expériences suggèrent ainsi la possibilité d'effectuer le pompage optique sur certains ions paramagnétiques à l'état solide. Il faut seulement que la durée de vie des atomes dans les sous-niveaux magnétiques soit de l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour un cycle du processus de pompage. Si de telles expériences étaient possibles à l'état solide, elles auraient l'avantage de fournir un système d'atomes alignés qui n'auraient pas besoin d'être contenus dans une cellule.

Nous n'avons pas jusqu'à présent de résultat expérimental à annoncer ; mais nous pensions qu'il pourrait être intéressant de creuser un peu ces idées et de décrire brièvement le travail expérimental en cours.

Temps de relaxation. — Le cas le plus favorable est évidemment celui où le temps de relaxation dans les sous-niveaux fondamentaux est le plus long. Comme Kastler l'a remarqué, la relaxation spin-spin n'a pas d'effet sur le taux d'orientation ; et nous n'avons donc à considérer que la relaxation spin-réseau. Nous nous restreignons, pour l'instant, aux températures faciles à obtenir, c'est-à-dire que nous excluons les températures de l'hélium liquide. Nous n'avons donc pas à considérer certaines substances dont on a parlé récemment en liaison avec le travail sur les masers, et qui auraient des temps de relaxation de l'ordre de la seconde ou de la minute. Les ions qui n'ont pas de moment angulaire orbital ont généralement la plus faible interaction spin-réseau : ainsi Gd^{+++} et Eu^{++} ($4f^7\ ^8S_{7/2}$) et Fe^{+++} et Mn^{++} ($3d^5\ ^6S_{5/2}$) ont des temps de relaxation anormalement longs. Leurs spectres de

résonance paramagnétique ont été observés à température ordinaire.

Les mesures actuelles des temps de relaxation spin-réseau de ces ions sont assez incomplètes. A température ordinaire, ils sont de l'ordre de grandeur de 10^{-6} à 10^{-7} seconde [1]. A la température de l'hélium liquide, on a mesuré pour Gd^{+++} des temps de l'ordre de 10^{-4} seconde [2]. Le temps de relaxation s'accroît de façon générale quand on baisse la température.

Les mesures publiées par Gorter [1] indiquent que Mn^{++} a le temps de relaxation le plus long parmi les ions que nous avons mentionnés ; ensuite vient Gd^{+++}. Fe^{+++} n'est pas un cas favorable. Des expériences de résonance paramagnétique montrent que Eu^{++} est au moins aussi favorable que Gd^{+++}.

Vitesse de pompage. — Nous considérons maintenant la vitesse de pompage, qui doit être comparable à la vitesse de relaxation. La vitesse de pompage dépend de l'intensité de la source lumineuse et de la probabilité de transition optique. Puisque la première est dans une certaine mesure à notre disposition, nous considérerons la dernière.

Le pompage optique jusqu'ici n'a été effectivement réalisé que sur les métaux alcalins et le mercure en utilisant des raies de résonance dont la force d'oscillateur est très voisine de 1. Mais des expériences de double résonance ont été effectuées sur un certain nombre d'autres éléments, et pas toujours avec la première raie de résonance. Krüger et ses collaborateurs ont utilisé la seconde raie de résonance du rubidium et du césium [5] ; nous avons utilisé à Oxford la seconde raie de résonance du potassium [6]. Ces raies ont des forces d'oscillateur de l'ordre de 10^{-2}. A la longueur d'onde de 4 000 Å cela correspond à une durée de vie de l'ordre de 10^{-7} seconde. Dans ces expériences, la vitesse de relaxation, c'est-à-dire la vitesse de retombée des états excités, était la même que la vitesse de « pompage ». Ce qui importe, c'est qu'une force d'oscillateur de 10^{-2} est capable de fournir un nombre d'atomes suffisant pour permettre l'observation, bien que la densité d'atomes soit très faible et que les atomes excités retombent aussi vite qu'ils sont excités.

Examinons maintenant les spectres d'absorption des ions qui ont le temps de relaxation spin-réseau le plus favorable : Mn^{++}, Gd^{+++} et Eu^{++}. Le spectre de Mn^{++} est maintenant bien connu et assez bien interprété [7]. Il est très peu sensible à l'entourage de l'ion Mn^{++}, et est très voisin du spectre de l'ion libre Mn *III*. Il y a un certain nombre de bandes dans le visible et l'ultraviolet qui proviennent de transitions entre les électrons de la couche $3d^5$. Leurs forces d'oscillateur sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8}. Des transitions à une configuration différente (par exemple $3d^4\,4p$), qui auraient une force d'oscillateur beaucoup plus grande, sont connues dans l'ion libre à une longueur d'onde d'environ 900 Å (112 000 cm^{-1}) [8]. Les transitions optiques utiles du Mn^{++} se trouvent donc dans une région spectrale peu accessible.

Le spectre de l'ion Eu^{++} libre (Eu *III*) est moins bien connu. On a cependant établi qu'il y a dans le spectre d'émission, dans la région 2 300-2 500 Å, un certain nombre de raies assez intenses, liées au niveau fondamental [9]. Du fait de leur intensité on pense que ce sont des transitions dipolaires électriques. Le spectre d'absorption de l'ion Eu^{++} à l'état liquide ou solide est assez sensible à son entourage [10]. Il y a dans le proche ultraviolet des bandes dont la structure semble due aux vibrations. Ces bandes sont anormalement intenses, comparées aux spectres d'absorption des autres terres rares. Leur intensité et leur sensibilité à l'entourage conduit à penser qu'elles sont dues aux transitions dipolaires électriques de $4f^7$, à, par exemple, $4f^6\,5d$. Le niveau supérieur est fortement couplé au réseau, ce qui expliquerait la structure due aux vibrations. Un tel couplage dans le niveau supérieur n'implique pas un fort couplage dans le niveau fondamental ; c'est-à-dire qu'il n'implique pas un temps de relaxation court dans le niveau fondamental.

Les forces d'oscillateur de ces bandes de Eu^{++} en solution aqueuse, d'après Butement [11], sont d'environ 6.10^{-3} (3 200 Å) et 3.10^{-2} (2 480 Å). Nous avons observé une bande à 3 380 Å sur un spécimen de Eu^{++} dans CaF_2. Une estimation grossière de la force d'oscillateur n'est pas incompatible avec la valeur donnée par Butement. La largeur de bande (environ 100 Å) doit être comparée à la largeur de la raie (environ 0,01 Å) utilisée dans les expériences sur le potassium mentionnées ci-dessus. Puisque les forces d'oscillateur dans les deux cas sont voisines, le coefficient d'absorption de la radiation excitatrice sera pour Eu^{++} plus faible dans un rapport 10^4. Ce facteur peut être compensé, et même au delà, par la densité beaucoup plus forte d'ions dans un cristal. La longueur d'onde 3 380 Å a ceci de favorable que la lumière passe à travers le pyrex, le mica et les prismes de Nicol.

Le spectre optique de Gd^{+++} ne ressemble pas à celui de Eu^{++}. Les raies du proche ultraviolet sont beaucoup plus étroites, et 100 à 1 000 fois plus faibles que les raies de Eu^{++}. Les forces d'oscillateur sont de l'ordre de 10^{-6} [10].

Nous concluons par conséquent que Eu^{++} offre un ensemble de conditions qui ne sont pas défavorables à un essai de pompage optique utilisant les longueurs d'onde de la région 3 380 Å. Nous allons maintenant examiner ce cas avec un peu plus de détails.

Pompage optique sur Eu^{++}. — La figure montre le niveau fondamental de l'ion Eu^{++} ($4f^7$, ${}^8S_{7/2}$)

dans un champ électrique cristallin de symétrie cubique. L'ordonnée donne l'énergie en fonction d'un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe (001). L'interaction de structure hyperfine est trop faible pour être montrée à la même échelle.

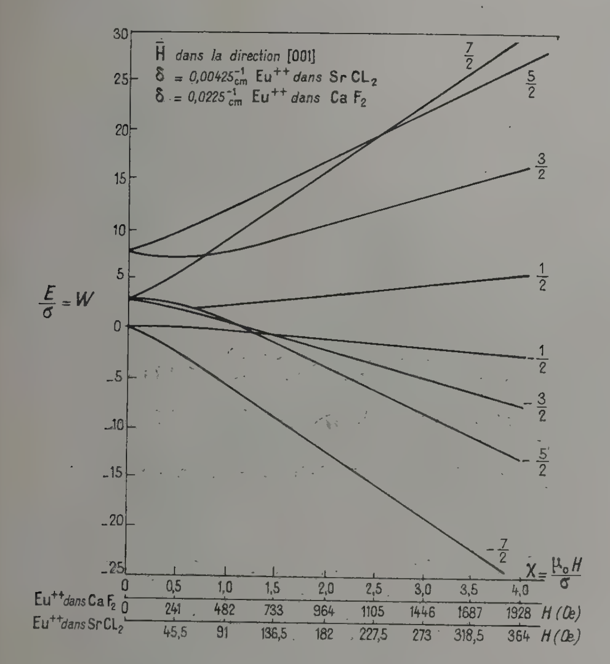


Fig. 1. — Niveaux d'énergie de Eu^{++} dans le champ d'un cristal cubique.

Dans un champ magnétique nul, il y a trois groupes de niveaux. La séparation totale est de 0,18 cm^{-1} pour l'europium dans le réseau du fluorure de calcium, que nous prenons pour exemple. On notera que dans un champ d'environ 1 000 gauss les niveaux $M_J = +\frac{7}{2}$ et $+\frac{5}{2}$ se coupent. Dans un champ de plusieurs milliers de gauss, les huit niveaux d'énergie $\left(M_J = \pm\frac{7}{2}, \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ sont bien séparés.

Les transitions induites par la lumière polarisée circulairement à partir de ces sous-niveaux se produisent avec des probabilités de transition différentes. On ne peut pas calculer ces probabilités relatives sans une connaissance complète des états excités et cette connaissance fait défaut. Mais en arguant des cas qui ont pu être analysés, on peut supposer que le résultat d'un processus de pompage en lumière circulaire droite, par exemple, augmentera les populations des sous-niveaux de grand M_J aux dépens des autres. Le sous-niveau de M_J maximum sera probablement le plus peuplé.

Nous avons pensé à quatre méthodes différentes pour détecter l'orientation produite par pompage : *a*) étudier la variation d'intensité du spectre de résonance paramagnétique ; *b*) étudier les variations de l'intensité lumineuse absorbée quand l'orientation est détruite par résonance magnétique en radiofréquence ; *c*) étudier les variations de l'intensité lumineuse de fluorescence quand l'orientation est détruite ; *d*) regarder les variations de l'effet Faraday sur la lumière au voisinage de la bande d'absorption.

Nous essayons pour l'instant les méthodes *a*) et *c*) :

a) Le spectre de résonance paramagnétique d'un monocristal dans un champ de plusieurs milliers de gauss montre les transitions $M_J = \frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$, $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, etc. sous forme de raies parfaitement résolues dont l'intensité dépend du facteur de Boltzmann. Il est évident qu'un pompage optique réussi se marquerait par des résonances accentuées. Baker et Rubins, au Clarendon Laboratory, ont bien voulu rechercher soigneusement cet effet à l'aide d'un simple spectromètre à résonance paramagnétique. L'échantillon est un monocristal de CaF_2 contenant environ 1 pour 10 000 de Eu^{++}, refroidi aux températures de l'oxygène liquide ou de l'hydrogène liquide. La source lumineuse est une lampe à xénon haute pression à forte émission ultraviolette, suivie d'un prisme de Nicol et d'une lame quart d'onde en mica.

c) L'échantillon de Eu^{++} dans CaF_2 utilisé par Baker est fluorescent. On pense que Eu^{++} en est responsable, en sorte que l'intensité de la lumière de fluorescence serait proportionnelle à la lumière absorbée par l'ion Eu^{++}. Puisque le coefficient d'absorption est différent pour les différents sous-niveaux du niveau fondamental, les populations relatives de ces sous-niveaux commandent l'intensité de lumière absorbée. L'intensité de fluorescence dépendra donc des populations relatives des sous-niveaux fondamentaux. Nous essayons actuellement d'induire les transitions entre ces sous-niveaux aux fréquences d'un domaine inférieur à 100 Mc/s.

Nous comptons étudier un cristal de $SrCl_2$ contenant Eu^{++} dans lequel la séparation due au champ cristallin est 0,034 cm^{-1}. Le champ magnétique pour la transition $M_J = 7/2 \rightarrow 5/2$ est alors de quelques centaines de gauss seulement.

Nous aimerions ajouter une remarque au sujet de l'utilisation éventuelle de substances phosphorescentes dans ces expériences. Le cas de la phosphorescence de Mn^{++} a été très complètement étudié. Les sels de Mn^{++} purs montrent une luminescence comme font d'autres cristaux contenant des ions Mn^{++}. La fluorescence à une longueur

d'onde caractéristique de Mn^{++} peut être induite par l'absorption de lumière à des longueurs d'onde caractéristiques de l'ion Mn^{++}. En outre la force d'oscillateur de la transition d'absorption peut être accrue considérablement au-dessus de sa valeur dans la substance pure, quand Mn^{++} est dans une substance phosphorescente. Par exemple, Parkinson et Williams [12] trouvent un accroissement de la force d'oscillateur de 0,042 à 1,2 pour la lumière de la région 1 666 Å. Bien que cette région ne soit pas du tout pratique, les autres conditions par ailleurs semblent très favorables à une expérience du type que nous venons de discuter.

RÉFÉRENCES

[1] Gorter (C. J.), Paramagnetic Relaxation. Elsevier Publishing Co., 1947.
[2] Feher (G.) et Scovil (H. E. D.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 760.
[3] Bowers (K. D.) et Owen (J.), *Rep. Prog. Phys.*, 1955, **18**, 304.
[4] Baker (J. M.), Bleaney (B.) et Hayes (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A **247**, 141.
[5] Krüger (H.), Communication à ce Colloque, *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 854.
[6] Ritter (G. J.) et Series (G. W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **238**, 473.
[7] Pappalardo (R.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 1397.
[8] Atomic Energy Levels. Vol. II. U. S. *Nat. Bur. Stand.*, 1952.
[9] Russel (H. N.), Albertson (W.) et Davis (D. W.), *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 641.
[10] Freed (S.) et Katcoff (S.), *Physica*, 1948, **14**, 17.
[11] Butement (F. D. S.), *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 617.
[12] Parkinson (W. W.) et Williams (F. E.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 534.

DISCUSSION

L. J. Gorter. — Il y a environ quinze ans, j'ai tenté de modifier l'aimantation d'un sel de manganèse à basse température par absorption de lumière polarisée circulairement. C'était pendant la guerre, et l'expérience n'alla pas très loin. Mais ceci fait que j'ai été particulièrement intéressé en apprenant comment vous avez l'intention d'observer le changement de l'aimantation.

E. E. Schneider. — Avez-vous examiné le cas des raies d'absorption très fines produites dans des cristaux ioniques, en particulier de lithium, ou certains fluorures, par des impuretés ou des défauts créés par des radiations ionisantes ?

G. W. Series. — Nous n'avons pas envisagé ce cas particulier. Dans chaque cas particulier, il faut faire une estimation quantitative pour évaluer les chances de succès.

UN MASER A DOUBLE RÉSONANCE NUCLÉAIRE (1).

Par H. BENOIT, P. GRIVET, L. GUIBE et M. SAUZADE,
Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, Boîte Postale n°9, Fontenay-aux-Roses

Résumé. — On a essayé d'abord d'améliorer l'homogénéité du champ d'un électroaimant Beaudouin de pièces polaires 20 cm de diamètre et d'entrefer 40 mm ; on y est parvenu par un système de courants circulaires du type Primas-Gunthard, réalisant un degré moyen d'inhomogénéité de 0,01 g sur quelques cm³. On a essayé ensuite de synchroniser la fréquence d'un oscillateur autodyne sur un signal de résonance magnétique produit dans ce champ et l'on a mis au point un montage dérivé de celui de Hopkins et Gabillard, qui possède une bonne sensibilité, comme on a pu le vérifier en la comparant à celle du spectromètre Wang, en résonance quadripolaire. Il est alors apparu que la synchronisation de l'auto-oscillateur sur une fréquence d'absorption paramagnétique ne pouvait être réalisée que par un système de régulation automatique liant la fréquence d'excitation à l'intensité du signal, procédé compliqué. La synchronisation serait facile et simple au contraire, si l'on disposait d'un signal d'émission analogue à celui des Masers. L'un d'entre nous a donné le moyen d'obtenir simplement un signal de ce type en utilisant un courant de liquide — de l'eau en pratique — où l'on a retourné le sens du moment magnétique macroscopique des protons, par une excitation en passage rapide.

Cette dernière condition est réalisée par le mouvement de l'eau dans une région où règnent simultanément un champ directeur inhomogène et un fort champ de haute fréquence (en résonance avec la valeur médiane du champ directeur). L'expérience a montré que toutes ces conditions pouvaient être réalisées commodément (vitesse de l'eau 50 cm/sec ; champ HF de retournement 3 gauss ; fréquence d'excitation de retournement 28,7 MHz ; fréquence de mesure 29,4 MHz).

La réalisation d'une source HF asservie au champ directeur par ce procédé est en cours, ainsi que des recherches sur la possibilité d'atteindre pratiquement à l'instabilité de rayonnement par ce procédé.

Abstract. — We first tried to improve the homogeneity of a Beaudouin electromagnet with 20 cm pole pieces and 40 mm gap ; we succeeded by a system of circular currents of Primas-Gunthard type, getting an average homogeneity of 0.01 g on a few cm³. We then tried to synchronise the frequency of an autodyne oscillator on a magnetic resonance signal obtained in the field and we realised a set up derived from Hopkins and Gabillard which has a good sensitivity, as checked by comparison with a Wang spectrometer in quadrupole resonance. It then appeared that the synchronisation of the auto-oscillator on a paramagnetic absorption frequency could be obtained only through a complicated system of automatic control of the excitation frequency to the signal intensity. It would be much easier if one has an emitted signal of a Maser type. One of us has been able to obtain simply a signal of this type by use of a liquid (water in practice) flow, where the macroscopic magnetic moment of protons has been flipped by a fast passage excitation.

This last condition is realised by the motion of the water in a region where we have both inhomogeneous static field and a strong r-f field (corresponding to the average value of the static field). All these conditions could be easily fullfilled : speed of water 50 cm/sec flipping r-f field 3 gauss, at 28.7 MHz ; measuring frequency 29.4 MHz.

Construction of an r-f source bound to the field by this principle is in progress, and the possibility of obtaining practically the instability of radiation is being studied.

Introduction. — Le but de ces recherches était d'étudier la possibilité d'une spectrographie d'*émission* en résonance nucléaire et a abouti à la réalisation d'un maser à résonance nucléaire. La largeur de raie instrumentale produite par l'inhomogénéité du champ magnétique directeur exerce une influence considérable et défavorable sur le succès de l'expérience, comme le montre la formule qui exprime la condition d'auto-oscillation (émission stimulée). Elle s'écrit en effet :

$$2\pi M_{z_0} |\gamma| \eta Q T_2 > 1$$

et T_2 qui régit la limite naturelle, c'est-à-dire le phénomène intéressant que nous recherchons, doit être remplacé par T_2^*, dû à l'inhomogénéité du champ si l'électroaimant n'a pas la qualité nécessaire. Nous avons donc commencé par compenser les inhomogénéités résiduelles de notre électroaimant Beaudouin.

1. Étude du champ magnétique [1]. — 1.1. Dispositif. — Nous avons d'abord construit un fluxmètre automatique pour enregistrer rapidement la variation radiale du champ directeur. Nous déplaçons une bobine exploratrice dans l'entrefer d'un électroaimant. Cette bobine est branchée aux bornes d'un intégrateur photoélectrique, le fluxmètre ainsi réalisé attaque l'entrée verticale d'un enregistreur xy dont l'autre entrée est commandée

(1) Cette communication avait été annoncée sous le titre " Projet d'un spectrographe à haute résolution et double résonance ", qui est celui de l'ensemble du projet.

par la position de la bobine. Nous traçons ainsi directement la valeur de B_z le long d'un diamètre.

L'intégrateur décrit par Sauzade [2], utilise un galvanomètre attaquant un amplificateur à photocellule avec contre-réaction capacitive. La bande passante de fonctionnement correcte du système est de l'ordre de 0,05 à 80 Hz, lorsque la résistance de la source est inférieure à 3 000 ohms. La bobine de dimensions extérieures : diamètre 10 mm, longueur 6,8 mm bobine en fil 4/100 à une surface effective de 2 600 cm² et une résistance de 2 100 ohms.

Nous arrivons finalement à une sensibilité de 65 mm par gauss avec une précision du tracé de l'ordre de quelques millimètres.

1.2. Résultats. Compensation de l'inhomogénéité. — Nous avons constaté l'existence d'un minimum du champ magnétique au centre de l'entrefer. En plus nous avons noté une certaine dissymétrie de ce « trou » qui n'est pas reproductible. Nous n'avons pas réussi à diminuer cette inhomogénéité par cyclage, vraisemblablement parce que nous n'avons pas pu pousser l'excitation de l'électroaimant assez loin pour atteindre complètement la saturation. Nous avons monté pour corriger ce trou, des bobines du type de Primas et Günthard [3]. Nous utilisons deux jeux de bobines concentriques les unes de 35 mm de diamètre et les autres de 70 mm de diamètre. La figure 1 représente la carte du champ créé par les petites et par les grandes bobines après cyclage de manière à annuler le champ rémanent. Nous avons ajusté expérimentalement la position et les valeurs des courants dans les bobines en utilisant des enregistrements successifs.

La figure 2 représente les résultats obtenus dans un champ de 4 000 gauss avec des courants de 100 mA dans les petites bobines et 87 mA dans les grandes.

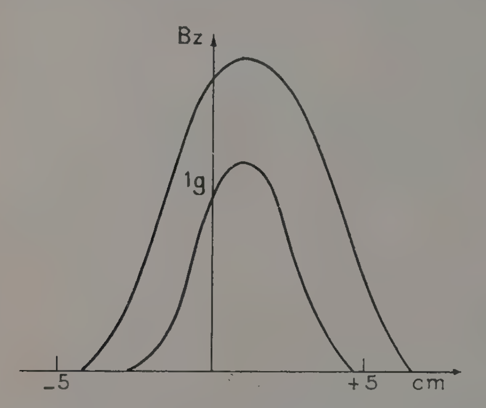


Fig. 1. — Carte du champ des bobines de correction ; 94 mA dans les grandes bobines, 128 mA dans les petites bobines.

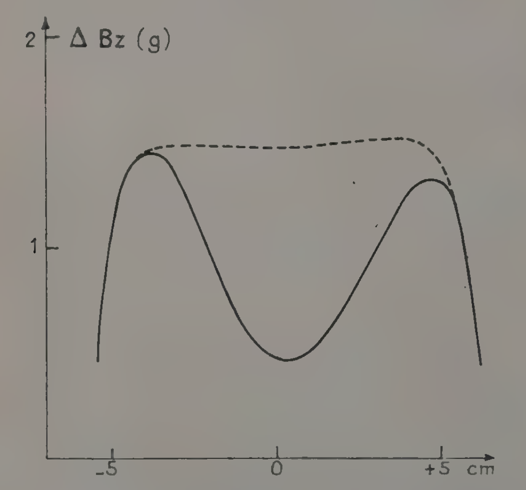
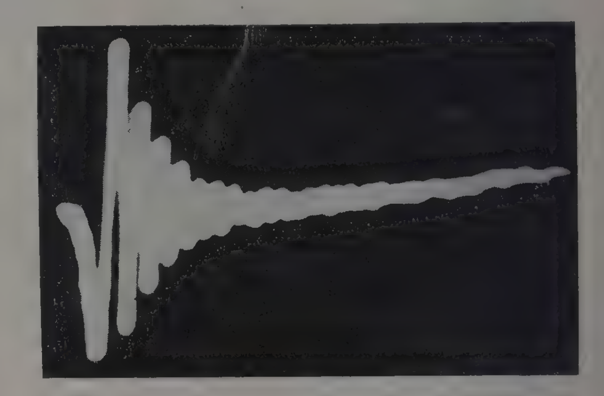


Fig. 2. — Carte du champ brut (trait continu) et du champ compensé (en pointillé). Champ de 4 000 gauss, courants de 100 mA dans les petites bobines et 87 mA dans les grandes.



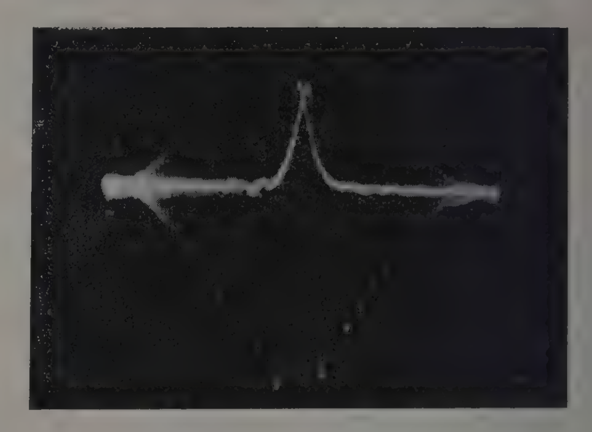


Fig. 3 et 4. — Signaux de résonance magnétique nucléaire sans compensation, puis avec compensation. Champ de 7 000 gauss, balayage de 5 gauss à 50 Hz.

En résonance magnétique nucléaire, l'influence de courants de compensation est telle que l'on passe d'un régime de balayage lent à un balayage rapide accompagné de wiggles.

A 2 000 gauss, avec un échantillon de 1 cm de diamètre sur 3 cm de long, l'inhomogénéité est est réduite d'environ 4 fois atteignant environ 0,02 gauss (mi-largeur à mi-hauteur).

Les figures 3 et 4, respectivement sans compensation, puis avec compensation, représentent les résultats obtenus par R. Becherer dans un champ de 7 000 gauss, balayage 5 gauss à 50 Hz, avec des échantillons de 8 mm de diamètre et 12 mm de long. L'inhomogénéité est réduite de 20 fois, atteignant 0,05 gauss. La figure 3 ne correspond toutefois pas au minimum d'inhomogénéité dans le champ non compensé : la position optimum de l'échantillon n'étant pas la même, avec ou sans compensation.

2. Le passage adiabatique rapide en régime permanent [4]. — Nous avons installé une circulation d'eau, débit 2 cm³/sec dans l'entrefer de cet électroaimant. L'eau séjourne dans l'entrefer un temps long devant T_1, puis passe ensuite dans un tube de 4,5 mm² de section où elle coule à une vitesse de 40 cm/sec. Ce tube sort de l'entrefer puis y entre à nouveau traversant la bobine d'émission où se produit la résonance dans les conditions de passage adiabatique rapide, puis la bobine du « maser » (*fig.* 5).

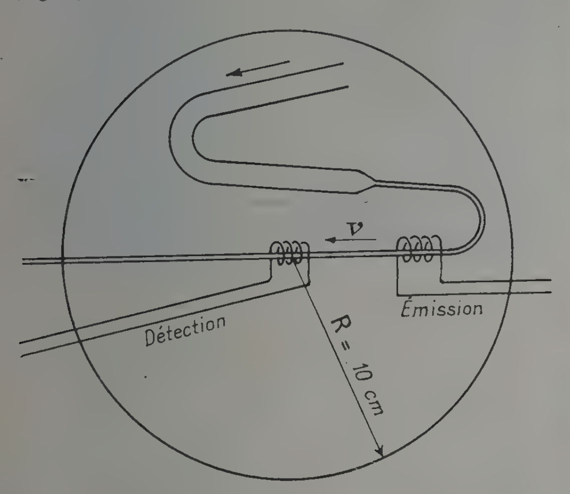


Fig. 5. — Schéma de principe de la circulation installée dans l'entrefer de l'électroaimant.

Un générateur HF de fréquence,

$$\omega_1/2\pi = 28{,}7 \text{ MHz}$$

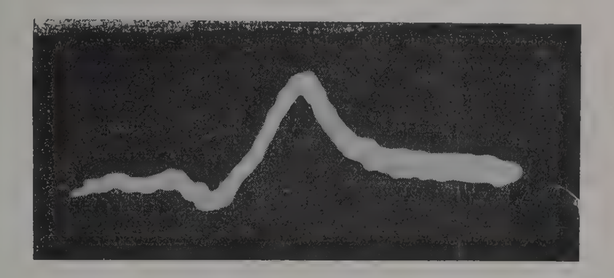
crée dans la bobine d'émission un champ magnétique dont l'amplitude peut atteindre 3 gauss, soit $h_1 = 1{,}5$ gauss pour chacune des composantes circulaires. Cette self est placée radialement dans l'entrefer en une région telle que le champ directeur H soit à une extrémité inférieur au champ H_1 de résonance des protons à la fréquence $\omega_1/2\pi$, et à l'autre extrémité supérieur à H_1. On peut alors satisfaire aux conditions de passage rapide adiabatique au cours du mouvement [5] et retourner la composante M_z du moment magnétique macroscopique des protons. Nous fournissons alors une puissance d'environ 0,07 erg/sec aux spins du courant d'eau. L'efficacité du renversement ne dépend pas de la valeur du champ magnétique directeur dans un intervalle de plusieurs gauss (probablement même beaucoup plus) ; quand ce champ varie, la région active se déplace simplement dans l'échantillon et la régularité du gradient assure le succès dans une gamme très étendue du champ.

Si nous appelons v la vitesse du liquide, $\mathrm{d}H/\mathrm{d}r$ la dérivée du champ directeur le long du rayon, τ le temps que met le liquide pour aller de la sonde d'émission à la bobine du maser, les conditions adiabatiques s'écrivent :

$$\gamma h_1 T_2 \gg 1 \quad T_2 \text{, effectif représentant le champ local} \tag{1}$$

$$v \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}r} \ll \gamma h_1^2 \tag{2}$$

$$\tau \ll T_1. \tag{3}$$



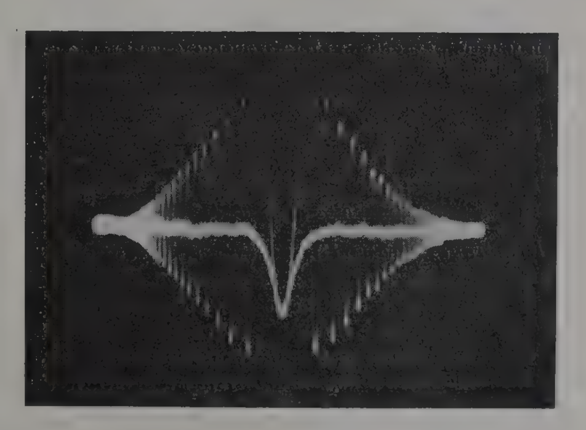


Fig. 6 et 7. — Signaux de résonance magnétique nucléaire, obtenus à l'autodyne, absorption puis émission respectivement.

Les conditions (1) et (2) sont les conditions classiques du passage adiabatique de Bloch. La condition (3) nous permet d'éviter une dépolarisation entre les deux bobines, ou permettrait une mesure du T_1 jouant un rôle analogue à celui du temps séparant des passages rapides adiabatiques successifs dans la mesure des temps T_1.

La condition (1) est très largement satisfaite mais l'approximation est moins bonne pour les deux autres. Le temps T est d'environ 0,1 sec alors que le T_1 de l'eau que nous utilisons est de l'ordre de 0,6 sec.

La condition (3) n'est pas non plus suffisamment bien vérifiée. Pour $H_1 = 1{,}5$ gauss elle s'écrit $\mathrm{d}H/\mathrm{d}r \ll 1\,500$ gauss/cm. Nous avons étudié expérimentalement cette condition en observant le signal fourni par un autodyne alimentant la deuxième bobine, autodyne réglé à un niveau suffisant pour être linéaire mais assez faible pour ne pas saturer le courant d'eau : nous mesurons alors en valeur relative la composante M_z du moment magnétique macroscopique des protons avec son signe. Les photographies n°s 6 et 7 représentent respectivement le signal d'absorption et le signal d'émission ainsi obtenus. On notera les battements dus à une fréquence de balayage trop rapide. La figure 8 représente l'amplitude du signal en fonction de h_1 : il y a intérêt à augmenter encore le champ h_1. Nous avons réussi à obtenir des facteurs de retournement de l'ordre de 0,8 soit une température de spin de l'ordre de — 400 °K.

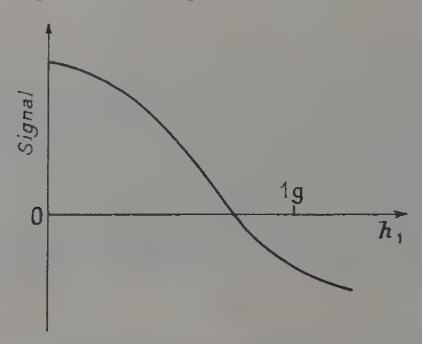


Fig. 8. — Amplitude du signal obtenu avec un autodyne en fonction du champ radiofréquence h_1 qui règne dans la bobine d'émission.

Remarque. — Les composantes M_x et M_y qui pourraient subsister après l'excitation dans la première bobine ont sûrement disparu lorsque l'eau atteint la deuxième bobine, car les inhomogénéités résiduelles du champ directeur et la diversité des vitesses des filets d'eau concourent à produire une suppression complète de M_x et M_y.

3. **Réalisation du bobinage à fort coefficient de surtension.** — Le coefficient de surtension Q d'un circuit LC accordé sur 30 MHz réalisé avec une self très petite (diamètre 3 mm, longueur 5 mm) est bas : il n'excède pas 50 quand cette self est branchée directement aux bornes d'un Qmètre. La présence de l'échantillon d'eau change un peu la fréquence mais n'abaisse pas sensiblement la surtension. On a pu l'augmenter suffisamment par réaction positive avec une lampe unique qui sert en même temps de détectrice pour mesurer la tension HF induite dans la bobine. Nous avons choisi le montage de Gabillard [6] avec un circuit résonnant série qui peut être éloigné notablement de la sonde (0,4 m). La capacité du câble de liaison apporte une perturbation moins grande à ce circuit série qu'à un circuit parallèle. Dans ce montage du type Clapp, nous réglons le taux de réaction d'une part, par variation de capacité (réglage gros), d'autre part, par ajustage de la tension plaque (réglage fin).

Nous nous sommes placés en général à environ 1 V en dessous de la limite d'accrochage. Nous avons mesuré la qualité Q du circuit dans ces conditions. Un signal modulé en fréquence à 50 Hz excite la résonance du circuit. Comme le système est aussi détecteur, on retrouve à la sortie, une tension BF dont la photographie 9 donne un relevé oscillographique. Le couplage est assez lâche pour qu'on atteigne la valeur réelle du coefficient Q.

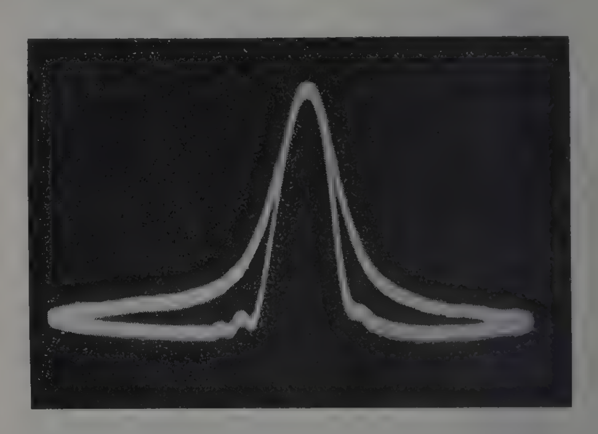


Fig. 9. — Photographie. Courbe de résonance du circuit résonnant à forte surtension. Excursion de fréquence 25 KHz crête à crête.

Par contre, la précision est limitée vers les valeurs élevées de Q, par le rythme trop rapide du balayage à 50 périodes car la constante de temps du circuit atteint 0,001 s pour $Q = 10\,000$. Nous sommes cependant sûrs que le facteur de qualité atteint 10 000. La stabilité en fréquence du circuit se révèle au moins égale à 10^{-5}, et aucun effet gênant de dérive n'apparaît.

4. **Fonctionnement en maser** [7]. — La bobine du circuit à fort coefficient de surtension est ali-

mentée avec le courant d'eau dont nous avons retourné la composante macroscopique par le passage rapide adiabatique. Nous sommes alors dans les conditions envisagées par Townes [8] et Vladimirsky [9] et réalisées par Abragam [10] et coll. Ce circuit est faiblement couplé à un récepteur hétérodyne réglé sur la fréquence d'accord f_0 du circuit à forte surtension. La sortie de ce récepteur attaque un haut parleur et l'entrée verticale d'un oscillographe en mettant à profit la dérive lente de la batterie d'accumulateurs qui alimente l'électroaimant.

Nous faisons décroître le champ directeur H_0. Lorsque la fréquence de résonance des protons $\gamma H_0/2\pi$ devient suffisamment voisine de f_0 le circuit oscille et nous observons des battements de fréquence $\gamma H_0/2\pi - f_0$. Le champ diminuant, la fréquence des battements diminue, puis lorsque $\gamma H_0/2\pi = f_0$, nous sommes au battement zéro qui se traduit par une crevasse sur l'enregistrement (photo 10). Puis la fréquence des battements croît à nouveau et ensuite le maser décroche (1). La plage d'accrochage est de l'ordre de 3 KHz.

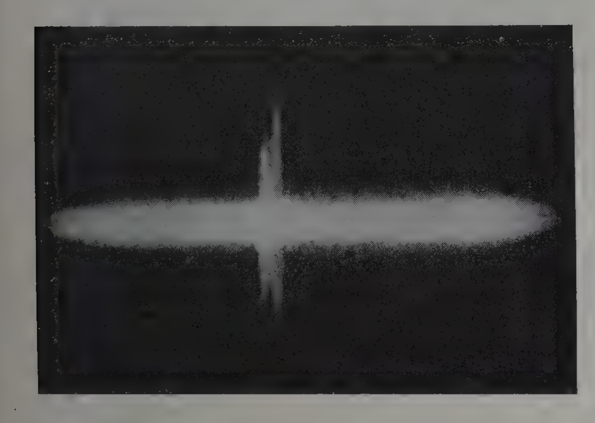


FIG. 10. — Photographie. Signal reçu au moment de l'accrochage du maser lorsque le champ directeur passe par la valeur $H_0 = 2\pi f_0/\gamma$.

5. **Conclusion.** — Nous avons réalisé un dispositif qui retourne la composante M_z du moment macroscopique des protons d'un courant d'eau par une excitation en passage rapide. Nous avons obtenu l'émission stimulée des spins des protons de ce courant d'eau à l'aide d'un circuit à fort coefficient de surtension qui fonctionne en maser. Des études sont en cours actuellement sur la stabilisation du champ magnétique en utilisant un signal d'erreur fourni par une détection de fréquence et sur l'alimentation en HF d'un spectrographe à haute fréquence avec le signal d'émission du maser.

(1) L'expérience réussit dans les conditions décrites bien que l'uniformité du champ ne soit pas optimum, le réglage des bobines de compensation n'ayant pas été ajusté en cette occasion.

RÉFÉRENCES

[1] BENOIT (H.) et SAUZADE (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 579.
[2] SAUZADE (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 727.
[3] PRIMAS et GUNTHARD, *Helv. Phys. Acta*, 1957, **30**, 331.
[4] BENOIT (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3053.
[5] BLOCH (F.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
[6] GABILLARD (R.), *C. R. Acad. Sc.*1953, **237**, 705.
[7] BENOIT (H.), GRIVET (P.) et GUIBE (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3608.
[8] COMBRISSON (J.), HONIG (A.) et TOWNES (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2451.
[9] VLADIMIRSKY (K. V.), *JETP*, 1957, **33**, 532.
[10] ALLAIS (E.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2123.

DISCUSSION

I. Solomon. — Pour l'application du fait que la fréquence est asservie au champ, il est bon de remarquer qu'une des difficultés dans l'emploi pour la haute résolution est l'entraînement (« pulling ») de la fréquence par le désaccord du circuit.

H. Benoît. — Cette remarque est très juste, mais les conditions actuelles de l'expérience peuvent être grandement améliorées. La fréquence peut être élevée (par un facteur 2), l'uniformité du champ grandement améliorée (par un facteur 100), si l'on atteint à la qualité de l'électroaimant Varian pour fixer les idées. D'autres facteurs peuvent être encore améliorés, si bien qu'il y a bon espoir d'atteindre à une précision d'intérêt métrologique (par exemple d'atteindre à la précision réalisée par Bender, au National Bureau of Standards, à Washington).

TABLE DES MATIÈRES

LETTRES A LA RÉDACTION

UTILISATION D'UN CANON A IONS GAZEUX POUR L'ÉTUDE DE L'ÉMISSION SECONDAIRE D'UNE SURFACE MÉTALLIQUE CONTRAINTE

Par R. GOUTTE et C. GUILLAUD,
Institut de Physique Générale.
Laboratoire d'Optique Électronique, Université de Lyon,

1. **Introduction.** — Au cours des différentes études effectuées au laboratoire concernant l'effet sur l'émission secondaire d'une contrainte appliquée à un échantillon métallique [1], [2], [3], nous avons été amenés à réaliser un dispositif permettant la mesure de l'émission d'un métal bombardé par des ions gazeux.

2. **Description du canon à ions.** — Le canon utilisé fonctionne suivant le principe d'une cathode froide inversée [4], [5] (*fig.* 1). Il comprend une chambre à

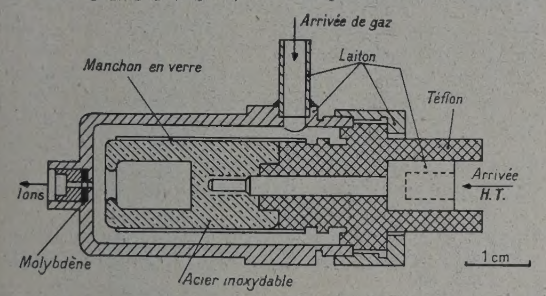


FIG. 1. — Canons à ions.

décharge portée à un potentiel positif variable entre 1 000 et 10 000 V. Devant l'ouverture de cette chambre est placé un diaphragme relié à la masse. L'accélération des ions a lieu dans l'espace séparant la chambre du diaphragme. Les ions obtenus sont monocinétiques car les fonctions extraction et accélération des ions sont séparées dans un tel dispositif.

3. **Mesure du coefficient d'émission secondaire.** — La mesure directe du courant électronique secondaire est délicate car elle peut être faussée par l'ionisation parasite du gaz de décharge. Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour la détermination du coefficient d'émission secondaire γ, méthodes ne faisant pas intervenir la mesure directe du courant secondaire i_s.

a) *Méthode du potentiel retardateur.* — Soit un échantillon soumis à l'impact d'un faisceau d'ions positifs et soit i_p l'intensité du faisceau primaire. Si nous plaçons parallèlement à l'échantillon une grille à un potentiel variable V_g (*fig.* 2) et si nous représentons l'intensité du courant de cible pour des valeurs négatives et positives de V_g, nous obtenons une courbe ayant l'allure indiquée à la figure 3. Pour des polari-

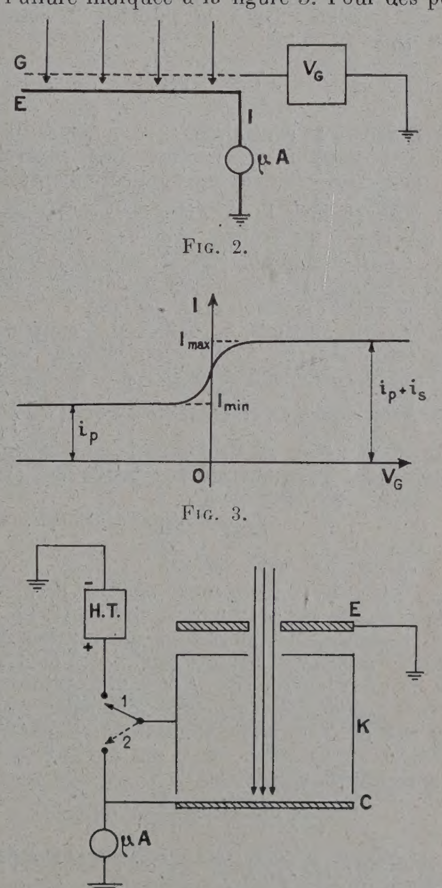


FIG. 2.

FIG. 3.

FIG. 4.

sations positives élevées le courant I de cible est constant et égal à $I_{max.}$. Nous avons $I_{max.} = i_p + i_s$.

Lorsque V_g tend vers 0, la collecte des électrons secondaires devient incomplète et une fraction importante des électrons émis retourne sur la cible. Pour les fortes valeurs négatives de la polarisation, aucun électron secondaire ne peut s'échapper de la cible. Le courant $I_{min.}$ est donc égal à i_p. Nous avons donc

$$\gamma = \frac{I_{max.} - I_{min.}}{I_{min.}}.$$

On néglige dans cette méthode le coefficient de réflexion non élastique devant le coefficient γ.

Pratiquement la grille est remplacée par un anneau, protégé du faisceau primaire par un écran.

b) *Méthode de la cage de Faraday.* — Le schéma de principe est donné figure 4. Le collecteur K surmontant la cible C est tout d'abord polarisé positivement, la cible étant reliée à la masse (position 1). Le courant de cible est alors égal à $I_{(1)} = i_p + i_s$.

La valeur de la polarisation doit être suffisante pour que la collecte des électrons secondaires soit totale.

Le collecteur est ensuite relié à la cible (position 2). L'ensemble cible-collecteur forme alors une cage de Faraday. Le courant de la cage est égal au courant ionique incident. Dans la position 2, nous avons donc $I_{(2)} = i_p$: d'où

$$\gamma = \frac{I_1 - I_2}{I_2}.$$

4. **Étude de la contrainte.** — Le dispositif expérimental permettant d'effectuer une contrainte de traction a été décrit dans une publication antérieure [6].

a) *Utilisation de la première méthode de mesure.* — Les essais ont été réalisés avec des échantillons d'or recuit de 5/100 mm d'épaisseur. Le gaz utilisé était de l'argon, la tension d'accélération étant de 5 000 volts. Le débit total du canon était de 1mA.

Dans ces conditions, le coefficient d'émission secondaire est $\gamma = 2{,}09$. Après avoir effectué une légère traction le coefficient devient $\gamma_T = 2{,}2$. L'augmentation relative de la valeur de γ est donc $\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_T = \frac{5}{100}$. Lorsque la traction est prolongée jusqu'à la rupture de l'échantillon, l'augmentation relative du coefficient d'émission secondaire devient :

$$\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_R = \frac{10}{100}.$$

b) *Utilisation de la seconde méthode de mesure.* — Dans ce cas, le gaz utilisé était de l'azote. Le canon à ions fonctionnait toujours avec une tension d'accélération de 5 000 volts et un débit total de 1 mA. La cible est un ruban d'or de 5/100 mm d'épaisseur.

Avant traction, le coefficient d'émission secondaire est $\gamma = 1{,}85$. Une faible traction provoque une augmentation de la valeur de γ qui devient $\gamma_T = 1{,}89$. L'augmentation relative est

$$\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_T = \frac{2}{100}.$$

A la rupture, le coefficient d'émission secondaire a la valeur $\gamma_R = 1{,}93$, d'où

$$\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_R = \frac{4}{100}.$$

5. **Conclusion.** — Cette étude complète les différentes mesures que nous avons effectuées concernant l'exaltation de l'émission secondaire d'un métal soumis à une contrainte.

L'utilisation des ions gazeux avec un débit total intense nous permet d'effectuer nos mesures sur une surface dépourvue de toute couche contaminée. La pulvérisation cathodique est en effet suffisamment intense pour provoquer un décapage superficiel de la cible, et mettre à nu le métal propre.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Davoine (F.) et Bernard (R.), *J. Physique Rad.*, octobre 1956, **17**, 859.
[2] Bernard (R.), Guillaud (C.) et Goutte (R.), *J. Physique Rad.*, octobre 1956, **17**, 866.
[3] Goutte (R.) et Guillaud (C.), *J. Physique Rad.*, mars 1957, **18**, 202.
[4] Induni (G.), *Colloque de microscopie électronique*, Toulouse, avril 1955.
[5] Huguenin (E. L.), *Thèse*, 1956, Paris.
[6] Bernard (R.), Guillaud (C.) et Goutte (R.), *J. Physique Rad.*, mai 1957, **18**, 327.

Lettre reçue le 4 Août 1958.

REMARQUES A PROPOS DE L'ARTICLE « REPRÉSENTATIONS SPINORIELLES FONDAMENTALES DU GROUPE DE LORENTZ GÉNÉRAL ET RETOURNEMENTS DE L'ESPACE, DU TEMPS ET DE L'UNIVERS »

Par R. Reulos,
Faculté des Sciences, Grenoble.

Le numéro de février du *Journal de Physique et le Radium* contient un article de M. J. Winogradzki dont le titre a été rappelé ci-dessus, et qui propose l'emploi de l'algorithme spinoriel : *les matrices de Dirac ainsi que les quaternions* (formule 4,1), pour le traitement des problèmes de physique relevant des transformations du groupe de Lorentz. Je signale que cette idée n'est pas nouvelle, qu'elle a déjà été proposée et utilisée assez largement en relativité et en mécanique ondulatoire, dans les publications suivantes :

Reulos (R.), Non classical transformation in special relativity (received in May 1955), *Phys. Rev.*, April 15 1956, **102**.
Reulos (R.), Compléments à la théorie de la relativité, *C. R. Acad. Sc.*, **241**, 1107.
Reulos (R.), Relativité restreinte, nouvelle transformation, *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 20. S.
Reulos (R.), Application à la mécanique ondulatoire d'une nouvelle transformation de la relativité restreinte, *C. R. Acad. Sci.*, **241**, 1723-1726.
Reulos (R.), Nouvelle transformation en relativité restreinte. *Archives des Sciences*, Genève, 1956, **9**, fasc. I.
Reulos (R.), A new transformation in special relativity, Convegno internazionale sui mesoni e particelli elementari Venise-Padoue, 27 septembre 1958.

Lettre reçue le 16 mai 1958.

RÉPONSE AUX REMARQUES DE M. R. REULOS

Par Mme J. Winogradzki,
Institut Henri Poincaré, Paris.

L'idée d'utiliser l'algorithme spinoriel en physique relativiste remonte à 1928 (P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **117**, 610). Naturellement, dans aucun de mes articles je n'ai proposé cette idée, celle-ci étant

admise depuis longtemps par l'ensemble des physiciens.

L'équation (4.1) dont parle M. Reulos est également connue depuis longtemps. On peut la trouver, par exemple, dans la seconde édition du *Handbuch der Physik* de Geiger et Scheel (1933, **24**, t. 1, p. 224, équ. 38). En rappelant cette équation (parce que j'avais à m'en servir), j'avais d'ailleurs spécifié qu'il s'agit d'une relation bien connue.

Les six articles qu'indique M. Reulos sont manifestement sans rapport avec le travail que je viens de publier au *Journal de Physique*, le problème que j'ai traité n'y est même pas soulevé.

REMARQUE COMPLÉMENTAIRE

Par G. Reulos.

Dans l'article cité ci-dessus par Mme Winogradzki, P. A. M. Dirac expose pour la première fois sa célèbre théorie. Ses matrices bien connues sont introduites pour décomposer l'équation de Gordon, mais nullement en substitution de la transformation de Lorentz. De mon côté, je signale avoir déjà utilisé des matrices de ce type (qui sont des spineurs), comme bases d'une nouvelle transformation de la relativité restreinte, à la place de la transformation classique de Lorentz (qui appartient au même groupe), et avoir reconnu l'identité de cet algorithme avec les quaternions. Il s'agit donc de deux problèmes totalement différents.

Par contre, il paraît audacieux de nier tout rapport entre mon idée et l'article intitulé « Représentations spinorielles du groupe de Lorentz... », dans lequel il est suggéré d'utiliser les matrices de Dirac et les quaternions pour une représentation spinorielle du groupe de Lorentz.

Certes, l'expression (4,1), due à Hamilton, est bien connue : elle représente le verseur d'un quaternion. Je la cite, non pas pour la revendiquer, mais simplement comme référence, pour justifier l'emploi du mot quaternion, du fait qu'il ne figure pas dans le texte de Mme Winogradzki.

Réponse de Mme J. Winogradzki. — L'article en question a pour objet la détermination et la discussion des représentations spinorielles possédant certaines propriétés remarquables pour les retournements de l'espace, du temps et de l'Univers. Ce problème n'a pas été abordé dans les articles indiqués par M. Reulos.

QUELQUES REMARQUES SUR LES RAYONNEMENTS ENREGISTRÉS PAR DES ÉMULSIONS ILFORD D_1 ET K_0 PENDANT LEUR EXPOSITION A DES GÉNÉRATEURS DE NEUTRONS DE 14 MeV

Par Marie Ader,
avec la collaboration de Marie-Paule Cabannes.

Les émulsions Ilford D_1 sont caractérisées comme il suit dans la littérature : désignées pour enregistrer des produits de fission, elles donnent des particules α des traces à grains séparés, les protons d'aucune énergie n'y apparaissent.

La maison Ilford a récemment remplacé les plaques D_1 par les émulsions K_0 ayant des propriétés analogues.

Grâce à un traitement approprié ([1]), ces deux sortes d'émulsions enregistrent des particules α à grains jointifs et des protons de plusieurs MeV avec une discrimination satisfaisante.

Ces plaques, D_1 et K_0, exposées simultanément à divers générateurs de neutrons de 14 MeV, sont enveloppées de papier noir et placées à l'extérieur du générateur sur le trajet du faisceau de neutrons qui les pénètre par la tranche, parallèlement à la surface de l'émulsion.

A leur examen au microscope on voit : des traces de protons projetés, des étoiles à trois branches de désintégration du carbone, des traces ressemblant à des étoiles à deux branches provenant peut-être aussi de la désintégration du carbone, la troisième particule α n'ayant pas reçu l'énergie suffisante pour être rendue observable. On y rencontre en outre des traces de particules α isolées dont le spectre présenterait plusieurs pics et semble s'étendre au delà de 17 MeV. On n'a considéré dans cette étude que les traces strictement horizontales, nées dans l'intérieur de l'émulsion et sans aucun indice de particules projetantes.

Afin de déterminer si ces particules α isolées proviennent de l'action d'un rayonnement neutre émis par ces générateurs sur les constituants de l'émulsion, une série de vérifications a été entreprise. D'après les premiers résultats obtenus, il semblerait que la présence d'une plus grande quantité d'argent ne modifie ni le nombre, ni la longueur des traces de ces rayons α.

([1]) Communications ultérieure.

Lettre reçue le 5 août 1958.

MESURE DE LA TRANSPARENCE ET DU POUVOIR RÉFLECTEUR DES MÉTAUX ALCALINS DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

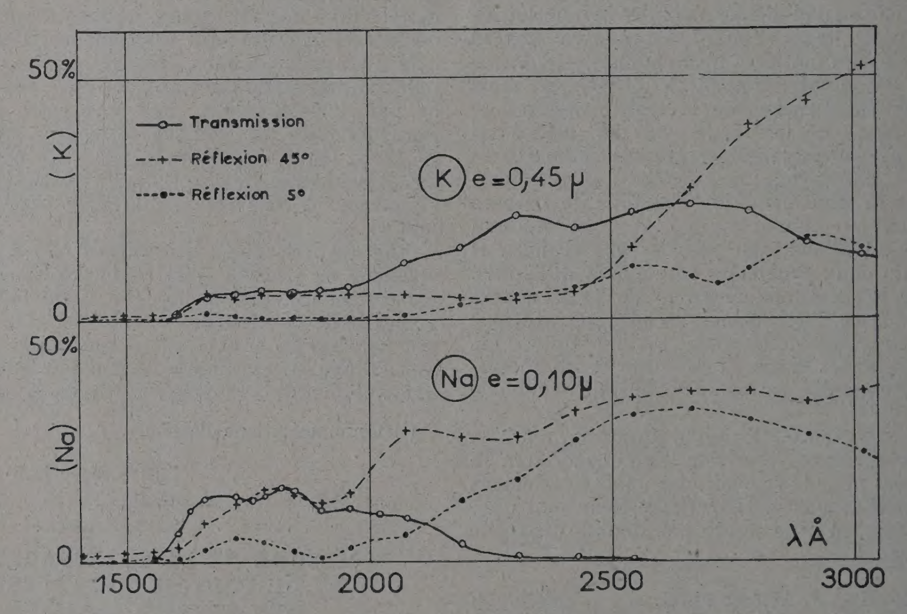
Par Mme Simone Robin et Stéphane Robin,
Faculté des Sciences de Dakar

On sait que les métaux alcalins en couches suffisamment épaisses pour absorber totalement la lumière visible présentent une remarquable transparence aux rayons ultraviolets. Très peu de mesures ayant été faites au delà de la limite de transparence de l'air [1], nous avons essayé d'étendre plus loin dans l'ultraviolet les mesures déjà faites dans l'ultraviolet moyen [1] [2] [3]. L'appareil de mesure qui sera décrit ultérieurement avec plus de détails s'adapte au spectrographe à vide déjà décrit [4] ; il permet la production de couches sur un support de fluorine refroidi à la température de l'azote liquide dans une enceinte métallique munie de fenêtres de fluorine où le vide reste compris entre 1 et 5.10^{-6} mm de mercure. Un système d'entrées de courants et de caches mobiles permet

d'effectuer une dernière distillation du métal avant de l'utiliser à la formation progressive de la couche ; celle-ci peut être constamment observée visuellement pendant sa formation par transparence et par réflexion.

Les mesures peuvent être effectuées par transmission en incidence normale et par réflexion sous les incidences de 5° et 45° par déplacement de la source dont les trois positions sont parfaitement fixées par des cônes rodés. La source est une lampe à hydrogène munie d'une lentille de fluorine qui focalise l'image de l'extrémité du capillaire sur la fente du spectrographe directement ou après réflexion sur la couche étudiée. La position de celle-ci est déterminée à l'aide d'un système optique auxiliaire permettant de ramener rigoureusement l'image de la source dans la même position sur la fente du spectrographe. Les spectres sont enregistrés sur plaques Ilford Q_1 ou Q_2 étalonnées avec des grilles mobiles permettant de réduire le flux de la source dans des rapports connus jusqu'à 0,7 % de sa valeur. Le spectrographe est muni d'un réseau Bausch et Lomb à concentration pour l'ultraviolet lointain portant 600 traits au mm ; la transparence de l'appareillage est limitée à 1 300 Å par la fluorine. L'épaisseur des couches est déterminée après leur étude optique par microtitrage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique $N/400$.

La figure représente comme exemple les fractions de lumière transmise et réfléchie par une couche de potassium de 0,45 μ et une couche de sodium de 0,10 μ d'épaisseur e présentant encore une notable transparence aux rayons ultraviolets tout en absorbant presque totalement la lumière visible (filament d'une lampe à incandescence à peine perceptible à travers la couche) ; les courbes de transmission sont corrigées pour l'absorption de la fluorine à la température de



l'azote liquide. Les mesures effectuées sur le support de fluorine seul à la température ordinaire ont donné un pouvoir réflecteur compris entre 4 et 7 % dans l'intervalle de nos mesures, conformément à des mesures antérieures [5]. Nos courbes de transmission présentent un maximum de transparence vers 1 600 à 2 000 Å pour Na et vers 2 300 à 2 800 Å pour K. La diminution d'absorption vers les grandes longueurs d'onde observées avec K est conforme à la présence d'un maximum d'absorption vers 3 600-3 800 Å [6] ; d'autre part, en valeur absolue, cette courbe se raccorde assez bien avec celle obtenue par Ives et Briggs pour une épaisseur comparable, mais plus près du visible. Pour les pouvoirs réflecteurs, les courbes ne sont données qu'à titre indicatif ; on y observe dans les régions de transparence des maxima et des minima d'intensité dont la position dépend de l'épaisseur de la couche et qui peuvent être attribués aux interférences entre les faisceaux réfléchis par les deux faces de cette couche [2]. Du côté des courtes longueurs d'onde, nos pouvoirs réflecteurs sont meilleurs que ceux observés précédemment [1] [2], mais comme il s'agit dans notre cas de couches incomplètement opaques, le support de fluorine peut contribuer à la réflexion et la comparaison est difficile. Une étude en fonction de l'épaisseur est actuellement en cours ainsi qu'une étude des pouvoirs réflecteurs de couches suffisamment épaisses pour être totalement opaques et dont nous espérons pouvoir déduire les constantes optiques par une méthode déjà décrite et utilisée par l'un de nous [5].

Lettre reçue le 22 septembre 1958.

[1] Wood (R. W.) et Luckens (C.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 332.
[2] Wood (R. W.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 353.
[3] Ives (H. E.) et Briggs (H. B.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1936, **26**, 238 ; 1937, **27**, 181.
[4] Robin (Mme S.) et Robin (S.), *Revue d'Optique*, 1958, **37**, 161.
[5] Robin (Mme S.), *Revue d'Optique*, 1954, **33**, 193 et 377.
[6] Hacman (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 1982.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 4e trim. 1958. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).